

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-34110

(43)公開日 平成9年(1997)2月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/029			G 0 3 F 7/029	
B 4 1 C 1/00			B 4 1 C 1/00	
G 0 3 F 7/00	5 0 3		G 0 3 F 7/00	5 0 3
7/004	5 0 1		7/004	5 0 1
7/027	5 0 2		7/027	5 0 2
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 21 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-180086

(22)出願日 平成7年(1995)7月17日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 中山 憲卓

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54)【発明の名称】 光重合性組成物、ラジカル発生方法、平版印刷版作成用感光材料及びそれを用いた平版印刷版の作成方法

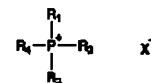
(57)【要約】

【目的】 赤外光で書込ができ、解像度、感度の良好な画像を形成でき、保存性の良好な光重合性組成物、赤外光により高感度にラジカルを発生するラジカル発生方法、半導体レーザーの発振波長域である近赤外線領域に高い感光性を有し、かつ保存安定性に優れた平版印刷版作成用感光材料及びそれを用いた平版印刷版の作成方法を提供する。

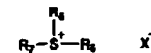
【構成】 支持体上に、重合性化合物、下記一般式 (I)、(II)、(III)又は(IV)で表されるオニウム塩の少なくとも一つ、光熱変換素子及びラジカル発生剤を含有する光重合性組成物。

【化1】

一般式(I)



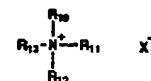
一般式(II)



一般式(III)



一般式(IV)



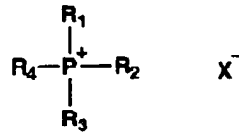
R₁~R₄、R₁₀~R₁₃:アルキル基、アリール基、アラルキル基、R₁~R₄、R₁₀~R₁₃が各々、互いに結合して環を形成しても可。R₅、R₆、R₇:アルキル基、アリール基、R₅~R₇が互いに結合して環を形成しても可。R₈、R₉:アリール基、X⁻:対アニオン。

【特許請求の範囲】

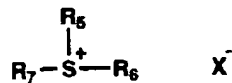
【請求項1】 支持体上に、重合性化合物、下記一般式 (I)、(II)、(III)又は(IV)で表されるオニウム塩の少なくとも一つ、光熱変換素子及びラジカル発生剤を含有する光重合性組成物。

【化1】

一般式(I)



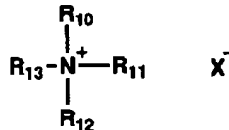
一般式(II)



一般式(III)



一般式(IV)



〔式中、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_{10} \sim R_{13}$ は各々、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_{10} \sim R_{13}$ が各々、互いに結合して環を形成してもよい。 R_5 、 R_6 及び R_7 は各々、アルキル基又はアリール基を表し、 $R_5 \sim R_7$ が互いに結合して環を形成してもよい。 R_8 及び R_9 は各々、アリール基を表し、 X^- は対アニオンを表す。〕

【請求項2】 ラジカル発生剤がビスイミダゾール誘導体であることを特徴とする請求項1記載の光重合性組成物。

【請求項3】 前記オニウム塩の X^- で表される対アニオンがハロゲンイオンであることを特徴とする請求項1記載の光重合性組成物。

【請求項4】 ハロゲンイオンが塩素イオン又は臭素イオンであることを特徴とする請求項3記載の画像形成材料。

【請求項5】 請求項2に記載の光重合性組成物を赤外光で露光することを特徴とするラジカル発生方法。

【請求項6】 親水性支持体上に、少なくとも感光層及び保護層をこの順に設けて成る平版印刷版作成感光材料において、前記感光層がエチレン性不飽和結合を少なくとも一つ有する化合物、バインダー成分、前記一般式

(I)、(II)、(III)又は(IV)で表されるオニウム塩の少なくとも一つ、光熱変換素子及びラジカル発生剤を含有することを特徴とする平版印刷版作成感光材料。

【請求項7】 請求項6に記載の平版印刷版作成感光材料を用いる平版印刷版の作成方法において、前記感光材料の感光層に半導体レーザーで像様に走査露光を行った後、保護層及び感光層の未露光部を溶出除去することとを特徴とする平版印刷版の作成方法。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なラジカル発生剤を用いた光重合性組成物及びラジカル発生方法に関し、更に詳しくは、オニウム塩（ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩）、光熱変換素子及びラジカル発生剤を利用した光重合性組成物、ラジカル発生方法、平版印刷版作成感光材料及びそれを用いた平版印刷版の作成方法に関する。

【0002】

20 【従来の技術】重合性化合物、光重合開始剤、着色剤及び必要に応じて有機高分子バインダーから成る光重合性組成物を用いる画像形成媒体は、カラープルーフ等の着色画像の作成用として、例えば特開昭61-188537号、同61-286858号に開示されている。これらは一般に、感光性層を画像様に露光した後、未露光部を液体で溶出して露光部より成る画像を形成するものであり、光重合開始剤は色素と組み合わせることにより紫外から可視の分光感度を有する。

30 【0003】又、特開平3-111402号、同4-146905号、同4-362935号には、近赤外染料と硼素塩の組合せによる光重合開始剤が知られている。これらの組合せでは、感度は高いものの感度の経時変動が大きく、保存安定性に問題がある。

【0004】更に、特公昭43-19161号には、ビスイミダゾールに紫外線を照射してラジカルを発生させ、ロイコ色素を発色させた後、可視光線により画像を定着させる方式が開示されている。この方法に示されたように、ビスイミダゾールは一般に紫外線により開裂してラジカルを発生することが知られているが、単に赤外色素と組み合わせただけではラジカルを発生しない。

【0005】別の形態として、オニウム塩の光又は熱分解によるラジカルを用いて画像を得ようとする方法も報告されている。例えばBull. Chem. Soc. Japan (ブルティン・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン) 43, 567 (1970)には、オニウム塩の熱分解で生成するラジカルを用いてモノマーを重合することにより画像を得る方法が開示されているが、光熱変換材料（本発明で言う光熱変換素子）と組み合わせ用いた記載はない。

【0006】又、光重合系を利用した感光性平版印刷版

材料、及びそれを利用する平版印刷版の作成方法は多数知られている。

【0007】従来、これらの平版印刷版形成方法に利用される光重合性組成物の光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、チオキサントン、キノン、チオアクリドン等の芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンジル、ベンジルケタール等が用いられている。これらの光重合開始剤は、その感光波長が紫外線領域にあるため、マスク材料を密着し、水銀灯などの紫外光源で露光した後、未露光部を溶出現像するものである。

【0008】近年、画像処理、光源、画像形成技術の進歩に伴い、従来よりも長波の光に感度を有する感光材料が要望されている。1例を挙げると、通信回線により伝送される画像信号、電子製版システムや画像処理システムからの出力信号で、光源を変調し、感光材料に直接走査露光をして、印刷版を形成する所謂ダイレクト製版システムである。この時の光源としてはレーザーが適している。特に、小型で低コストの、半導体レーザーの走査露光を用い、高解像度で印刷版を直接形成できる感光性平版印刷版材料の開発が望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術の問題点を改良すべく為されたものである。即ち、本発明の第1の目的は、赤外光で書込ができ、解像度、感度の良好な画像を形成できる光重合性組成物を提供することにある。第2の目的は、保存性の良好な光重合性組成物の提供にある。第3の目的は、赤外光により高感度にラジカルを発生するラジカル発生方法の提供にある。第4の目的は、半導体レーザーの発振波長域である近赤外線領域に高い感光性を有し、かつ保存安定性に優れた平版印刷版作成用感光材料及びそれを用いた平版印刷版の作成方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、光熱変換素子、オニウム塩及びラジカル発生剤の組合せにより、高感度でラジカル発生が可能であるという予期せざる結果を見出し本発明を完成するに至った。

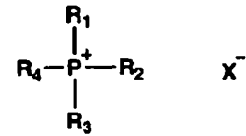
【0011】即ち、本発明の上記目的は下記の構成によって達成される。

【0012】(1) 支持体上に、重合性化合物、下記一般式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表されるオニウム塩の少なくとも一つ、光熱変換素子及びラジカル発生剤を含有する光重合性組成物。

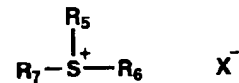
【0013】

【化2】

一般式(I)



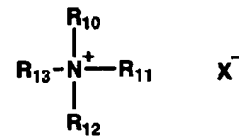
一般式(II)



一般式(III)



一般式(IV)



【0014】式中、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_{10} \sim R_{13}$ は各々、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_{10} \sim R_{13}$ が各々、互いに結合して環を形成してもよい。 R_5 、 R_6 及び R_7 は各々、アルキル基又はアリール基を表し、 $R_5 \sim R_7$ が互いに結合して環を形成してもよい。 R_8 及び R_9 は各々、アリール基を表し、 X^- は対アニオンを表す。

【0015】(2) ラジカル発生剤がビスイミダゾール誘導体である(1)に記載の光重合性組成物。

【0016】(3) 前記オニウム塩の X^- で表される対アニオンがハロゲンイオンである(1)に記載の光重合性組成物。

【0017】(4) ハロゲンイオンが塩素イオン又は臭素イオンである(3)に記載の画像形成材料。

【0018】(5) (2)に記載の光重合性組成物を赤外光で露光するラジカル発生方法。

【0019】(6) 親水性支持体上に、少なくとも感光層及び保護層をこの順に設けて成る平版印刷版作成用感光材料において、前記感光層がエチレン性不飽和結合を少なくとも一つ有する化合物、バインダー成分、前記一般式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表されるオニウム塩の少なくとも一つ、光熱変換素子及びラジカル発生剤を含有する平版印刷版作成用感光材料。

【0020】(7) (6)に記載の平版印刷版作成用感光材料を用いる平版印刷版の作成方法において、前記感光材料の感光層に半導体レーザーで像様に走査露光を行った後、保護層及び感光層の未露光部を溶出除去する平版印刷版の作成方法。

【0021】以下、本発明をより具体的に説明する。

【0022】まず、一般式(I)で表されるホスホニウム塩化合物(以下、本発明のホスホニウム塩と記す)について詳述する。

【0023】 $R_1 \sim R_4$ で表される置換基の具体例としては以下の如くである。

【0024】アルキル基としては直鎖、分岐アルキル基が含まれ、例えばメチル、エチル、ブチル、*i*-ブチル、ヘキシル、オクチル、ステアシル基等が挙げられる。発色濃度の点から炭素数1~10のアルキル基が好ましく、特にブチル基が好ましい。これらのアルキル基は互いに結合して環を形成してもよく、シクロアルキル基としては5~7員環のもの(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル基等)が好ましい。

【0025】アリール基としてはフェニル、ナフチル基等が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル、フェネチル基等が挙げられる。

【0026】これらの基は更に置換されていてもよく、置換基としてハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アミノ基(アルキル置換アミノ基を含む)、アルコキシ基、カルバモイル基、 $-COOR$ 基、 $-OCOR$ 基(R はアルキル基、アリール基等の有機基)が挙げられる。

【0027】 X^- で表される対アニオンとしては、1価のアニオンであれば特に制約されないが、好ましくはハロゲンイオンであり、更に塩素及び臭素アニオンが発色濃度の点で望ましい。対アニオンの具体例としては、ブロマイド、クロライド、アイオダイド、フルオライド、パークロレート、ベンゾエート、チオシアナート、アセテート、トリフルオロアセテート、ヘキサフルオロホスフェート、ナイトレート、サリシネート等が挙げられる。

【0028】次に、一般式(II)で表されるスルホニウム塩化合物(以下、本発明のスルホニウム塩と記す)について詳述する。

【0029】 $R_5 \sim R_7$ で表される置換基の具体例としては以下の如くである。

【0030】アルキル基としては直鎖、分岐アルキル基が含まれ、メチル、エチル、ブチル、*i*-ブチル、ヘキシル、オクチル、ステアシル基等が挙げられる。発色濃度の点から炭素数1~10のアルキル基が好ましく、特にブチル基が好ましい。これらのアルキル基は互いに結合して環を形成してもよく、シクロアルキル基としては5~7員環のもの(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル基等)が好ましい。

【0031】アリール基としてはフェニル、ナフチル等が挙げられる。

【0032】 $R_5 \sim R_7$ が互いに結合して S^+ と共に形成する環としては、ベンゾチアチオピリリウム環などが挙げられる。

【0033】これらの基は更に置換されていてもよく、置換基としては、前記一般式(I)で述べた基と同様の基が挙げられる。

【0034】 X^- で表される対アニオンは、一般式(I)の X^- と同義である。

【0035】更に、一般式(III)で表されるヨードニウム塩化合物(以下、本発明のヨードニウム塩と記す)について詳述する。

【0036】 R_8 及び R_9 で表されるアリール基としてはフェニル、ナフチル基等が挙げられるが、これらの基は更に置換されていてもよく、置換基としては、前記一般式(I)で述べた基と同様の基が挙げられる。

【0037】 X^- で表される対アニオンは、一般式(I)の X^- と同義である。

【0038】次に、一般式(IV)で表されるアンモニウム塩化合物(以下、本発明のアンモニウム塩と記す)について詳述する。

【0039】 $R_{10} \sim R_{13}$ で表される置換基の具体例としては以下の如くである。

【0040】アルキル基としては直鎖、分岐アルキル基が含まれ、例えばメチル、エチル、ブチル、*i*-ブチル、ヘキシル、オクチル、ステアシル等が挙げられる。発色濃度の点から炭素数1~10のアルキル基が好ましく、特にブチル基が好ましい。これらのアルキル基は互いに結合して環を形成してもよく、シクロアルキル基としては5~7員環のもの(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル基等)が好ましい。

【0041】アリール基としてはフェニル、ナフチル基等が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル、フェネチル基等が挙げられる。

【0042】これらの基は更に置換されていてもよく、置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アミノ基(アルキル置換アミノ基を含む)、アルコキシ基、カルバモイル基、 $-COOR$ 基、 $-OCOR$ 基(R はアルキル基、アリール基等の有機基)が挙げられる。

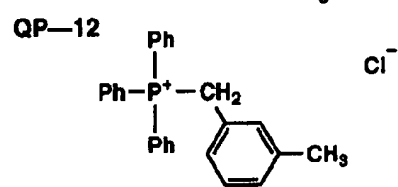
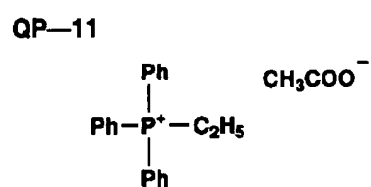
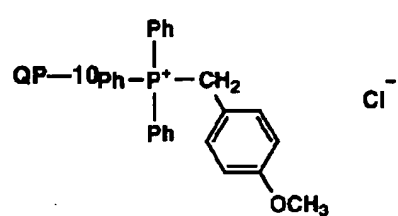
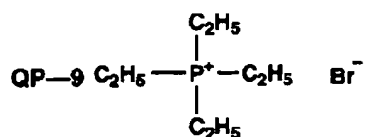
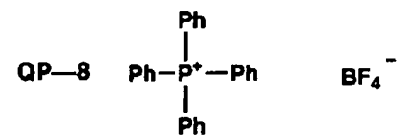
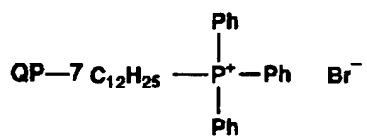
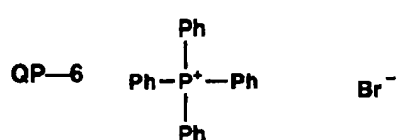
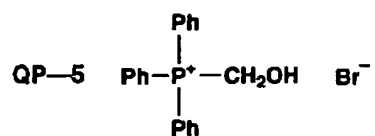
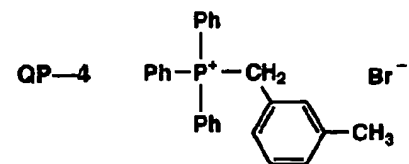
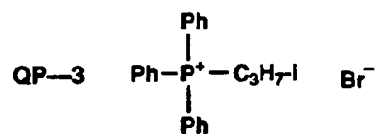
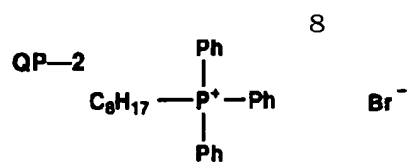
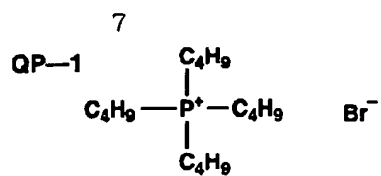
【0043】以下に、本発明のオニウム塩の代表的具体例を挙げるが、これらに限定されない。

【0044】

【化3】

(5)

特開平9-34110

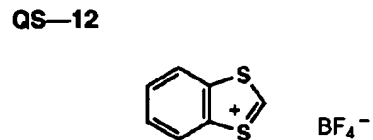
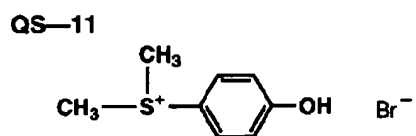
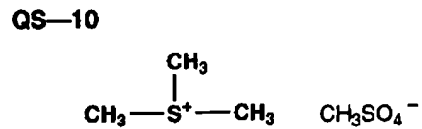
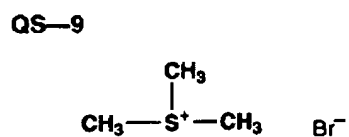
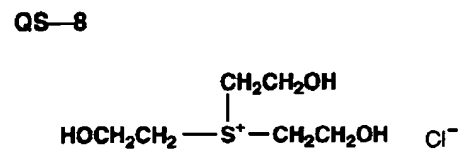
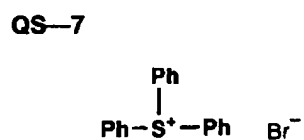
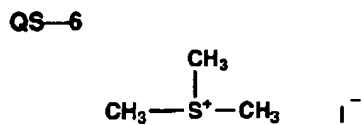
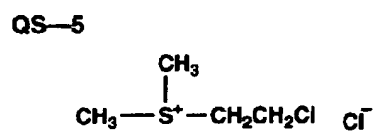
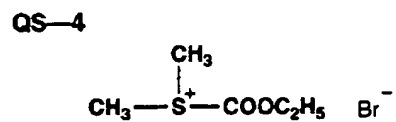
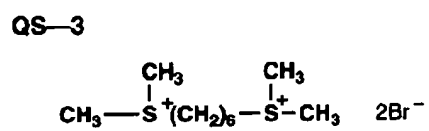
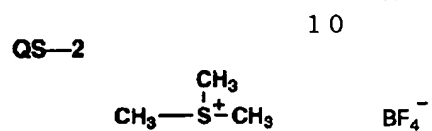
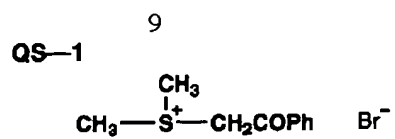


【0045】

* * 【化4】

(6)

特開平9-34110

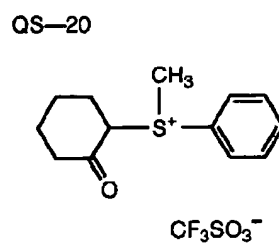
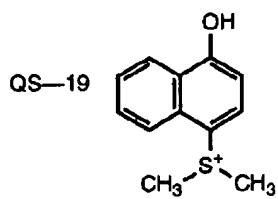
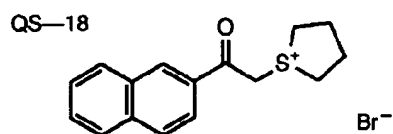
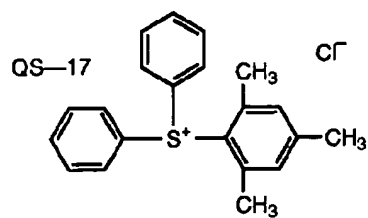
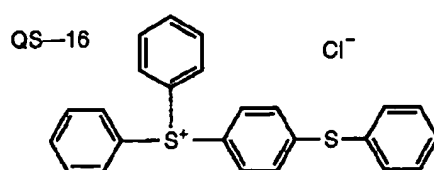
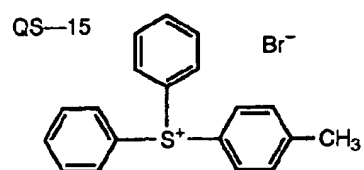
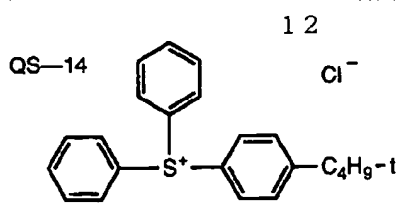
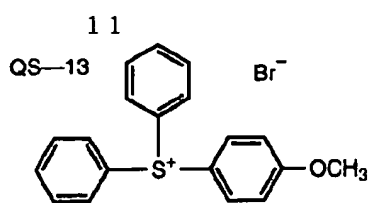


【0046】

* * 【化5】

(7)

特開平9-34110



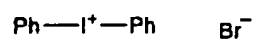
【0047】

* * 【化6】

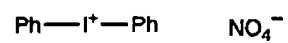
(8)

特開平9-34110

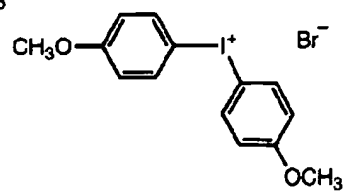
13
QI-1



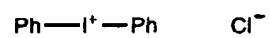
14
QII-2



QI-3



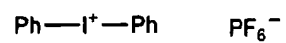
QI-4



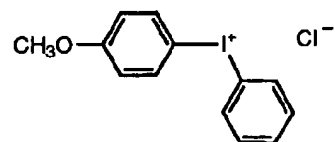
QI-5



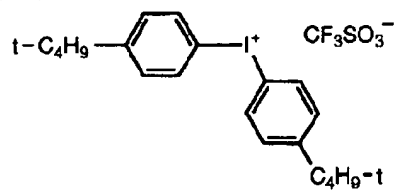
QI-6



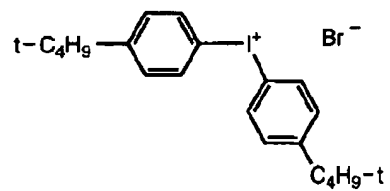
QI-7



QI-8



QI-9

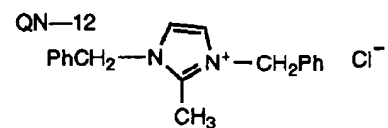
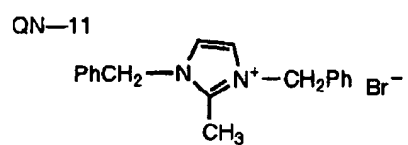
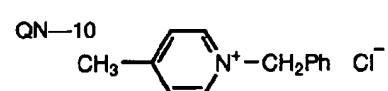
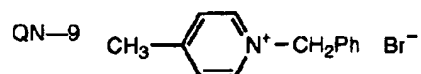
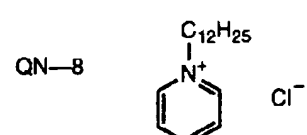
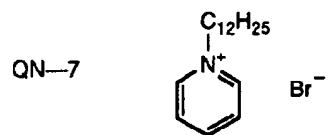
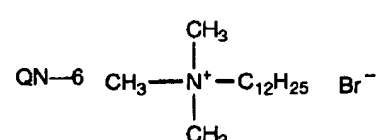
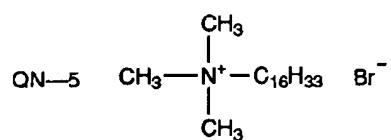
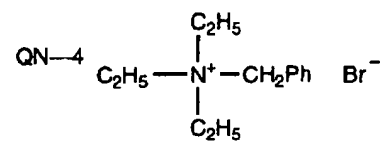
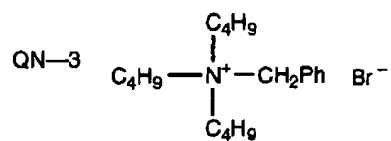
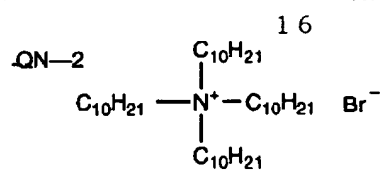
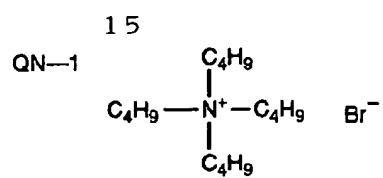


【0048】

* * 【化7】

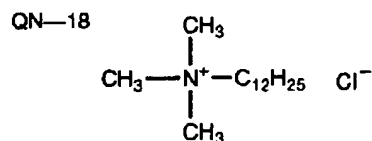
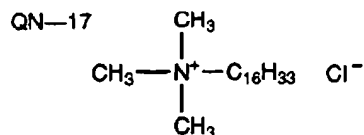
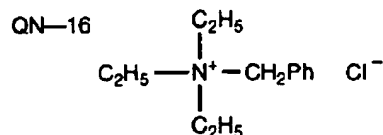
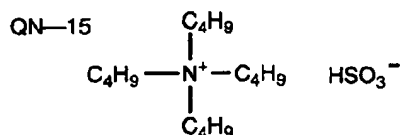
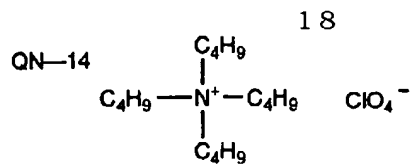
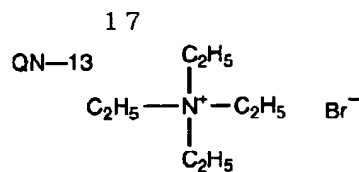
(9)

特開平9-34110



【0049】

* * 【化8】



構造式中の Ph はフェニル基を示す。

【0050】本発明のオニウム塩の添加量は、オニウム塩の種類及び使用形態により異なるが、画像形成材料1 m²当たり0.2～5 gが好ましい。

【0051】次に、光熱変換素子について詳述する。

【0052】本発明に用いる光熱変換素子は、光を吸収し効率良く熱に変換する物質であればよく、半導体レーザーを光源として使用する場合には、近赤外に吸収を持つものが好ましい。例えば、カーボンブラックや磁性粉や黒色染料を初め、赤外染料として、各種シアニン色素、アントラキノン系、インドアニリン金属錯体系、アズレニウム系、クロコニウム系、スクアリリウム系、ジチオール金属錯体系、キレート系、ナフトロシアニン金属錯体系、分子間CT系色素等を用いることができる。これらの色素は勿論、公知の方法によって合成することができるが、下記のような市販品を用いることもでき *

* する。

【0053】日本化薬：IR750（アントラキノン系）；IR002，IR003（アルミニウム系）；IR820（ポリメチン系）；IRG022，IRG033（ジインモニウム系）；CY-2，CY-4，CY-9，CY-20、三井東圧；KIR103，SIR103（フタロシアニン系）；KIR101，SIR114（アントラキノン系）；PA1001，PA1005，PA1006，SIR128（金属錯体系）、大日本インキ化学；Fastogen blue8120、みどり化学；MIR-101，1011，1021。

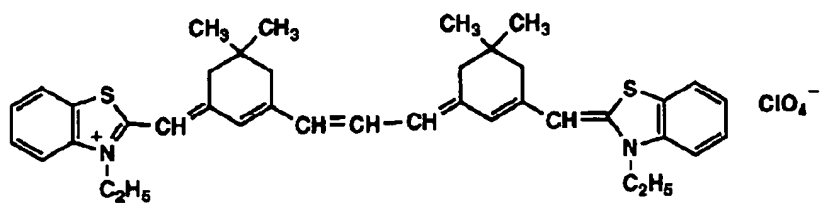
【0054】以下に好ましく用いられる光熱変換素子の代表的化合物例を挙げる。

【0055】

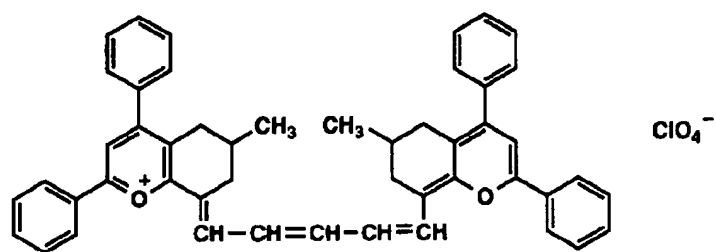
【化9】

IR-1 19

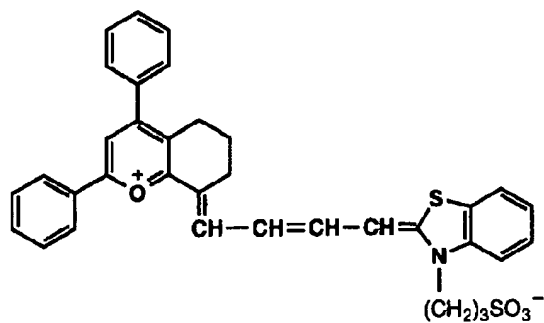
20



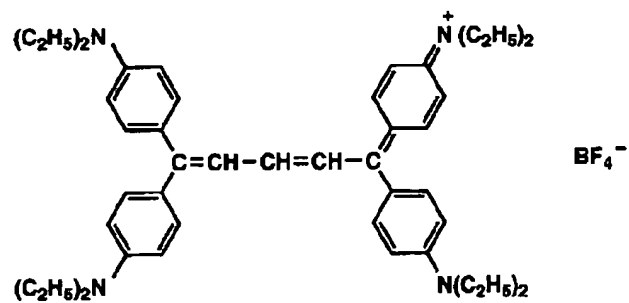
IR-2



IR-3

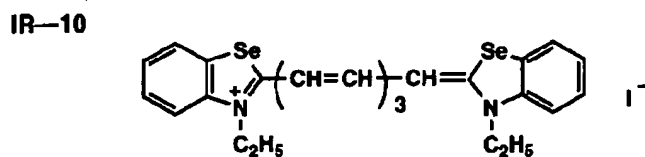
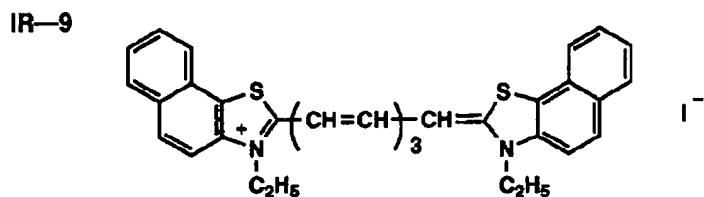
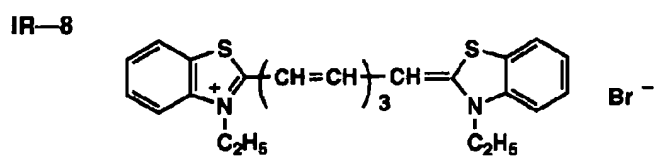
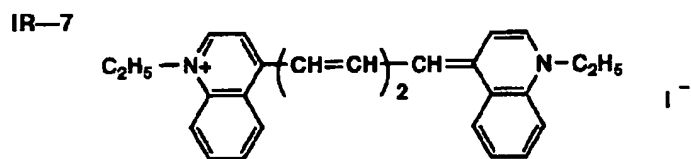
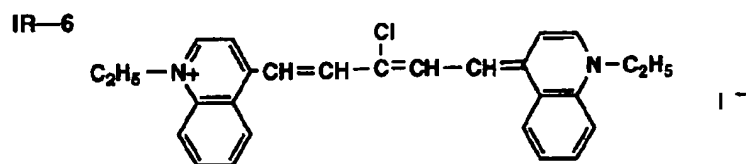
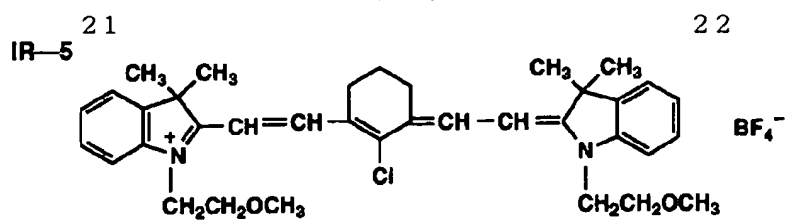


IR-4



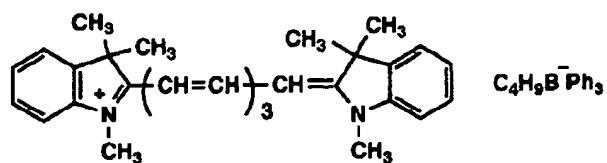
【0056】

* 40 * 【化10】

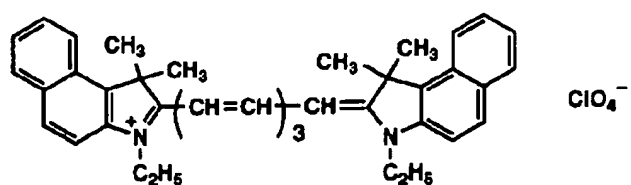


IR-11²³

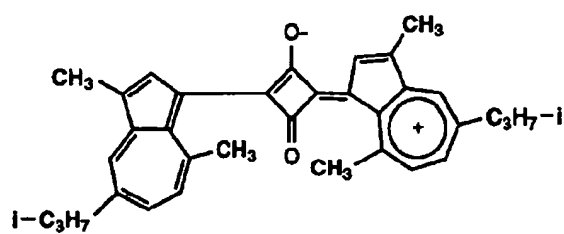
24



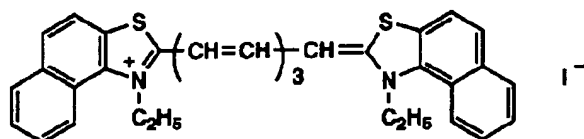
IR-12



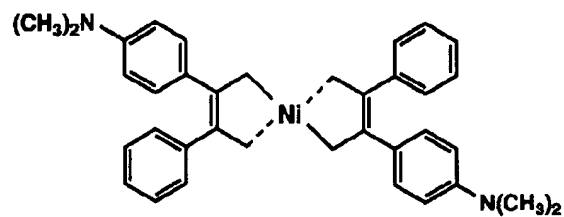
IR-13



IR-14



IR-15

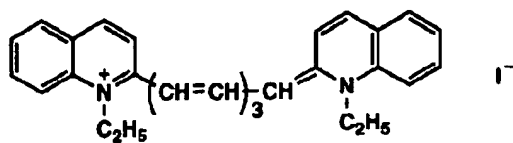


【0058】

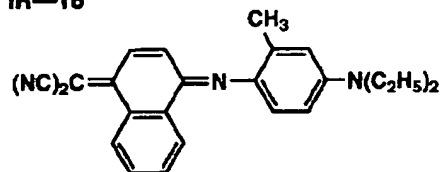
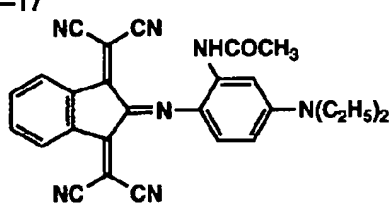
* * 【化12】

25

26

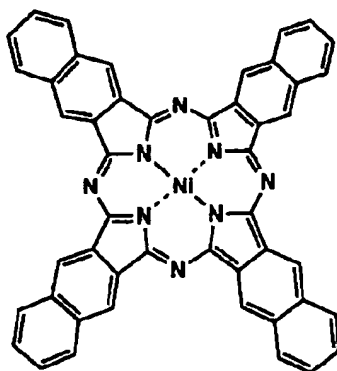


IR-18

CCS(=O)c1ccc(NC(=O)c2c3ccccc3c(=O)c2=Nc4cc(C)c(NCC)cc4C)c1Cc1cc(NC2=CC=CC=C2)cc(C)c1N3C(=O)N(C)C(=O)N3C4=CC=CC=C4

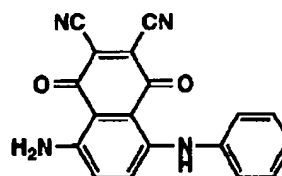
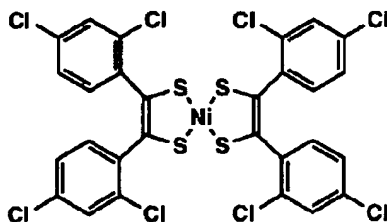
IR-23

28

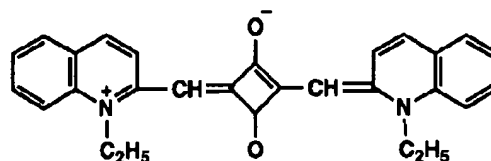


IR-24

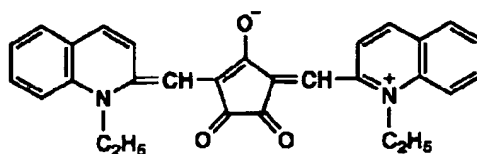
IR-25



IR-26



IR-27



【0060】光熱変換素子の添加量は、通常、固形分組成の2～80重量%、好ましくは20～70重量%であり、ラジカル開始剤と同層に添加することが好ましいが、複数の層で構成される場合には別層に添加してもよい。

【0061】次にラジカル発生剤について説明する。

【0062】本発明の様式に従えば、赤外光によって光熱変換素子から熱が発生し、熱によって本発明の特徴であるオニウム塩とラジカル発生剤の相互作用によりラジカルを発生すると考えている。

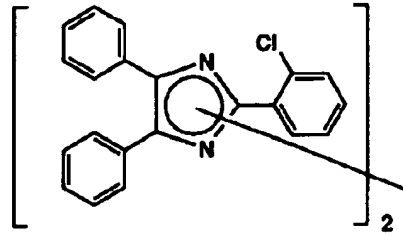
【0063】ラジカル発生剤としては、具体的にハロゲ*

ン化物（ α -ハロアセトフェノン類、トリクロロメチル
40 トリアジン類等）、アゾ化合物、芳香族カルボニル化合物（ベンゾインエステル類、ケタール類、アセトフェノン類、 α -アシルオキシイミノケトン類、アシルホスフィンオキサイド類等）、ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物、過酸化物などが挙げられるが、好ましくはビスイミダゾール誘導体である。具体例を以下に示すが、これらに限られるものではない。

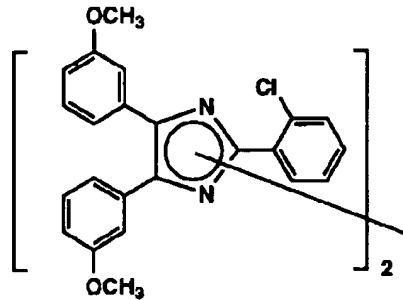
【0064】

【化14】

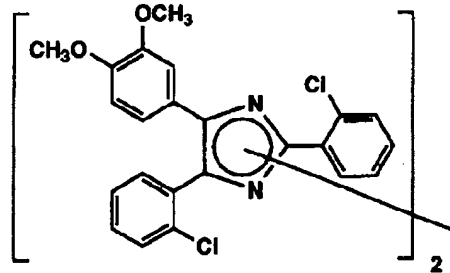
A-1



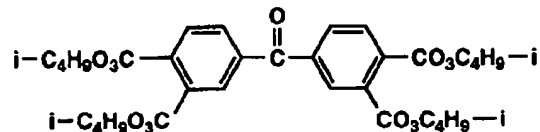
A-2



A-3



A-4



【0065】本発明のラジカル発生剤の添加量は、ラジカル発生剤の種類及び使用形態により異なるが、画像形成材料1m²当たり0.1～10gが好ましい。

【0066】感光層は、オニウム塩、ラジカル発生剤及び光熱変換素子をバインダーと共に溶剤中に溶解、又は溶媒中に微粒子状に分散させ調製した感光層塗布液を、支持体上に塗布し適宜に乾燥して形成する。感光層の厚さは、乾燥膜厚で5～100μmが好ましい。

【0067】支持体としては、紙、合成紙（例えばポリプロピレンを主成分とする合成紙）、樹脂のフィルム又はシート、更には樹脂を2層以上積層してなるプラスチックフィルム又はシート、あるいは各種高分子材料、金属、セラミックもしくは木材パルプやセルロースパルプ、サルファイトパルプなどで抄造された紙等に、樹脂* 50

*層を積層したフィルム又はシートなどを挙げることができる。このような樹脂のフィルム又はシートを構成する樹脂としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等のポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン系樹脂、ナイロン、芳香族ポリアミド等のポリアミド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリパラバン酸、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、弗素樹脂、シリ

31

コーン樹脂などが挙げられる。

【0068】平版印刷版作成用として用いる場合の感光層を設ける支持体としては、アルミニウム、亜鉛、銅、銅等の金属板、並びにクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキ又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等が挙げられる。これらの内、好ましいのは、アルミニウム板である。

【0069】本発明の支持体としては、砂目立て処理、陽極酸化処理及び必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されたアルミニウム板を用いることがより好ましい。

【0070】これらの処理には公知の方法を用いることができる。砂目立て処理の方法としては、例えば機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。機械的方法としては、例えばボール研磨法、ブラシ研磨法、液体ホーニングによる研磨法、バフ研磨法が挙げられる。

【0071】アルミニウム材の組成等に応じて上述の各種方法を単独あるいは組み合わせて用いることができる。好ましいのは、電解エッチングによる方法である。

【0072】電解エッチングは、燐酸、硫酸、塩酸、硝酸等の酸の単独ないし2種以上混合した浴で行われる。砂目立て処理の後、必要に応じてアルカリ又は酸の水溶液によってデスマット処理を行い、中和して水洗する。陽極酸化処理には、電解液として、硫酸、クロム酸、蔞酸、燐酸、マロン酸等を1種又は2種以上含む溶液を用いアルミニウム板を陽極として電解して行われる。形成された陽極酸化皮膜量は $1\sim 50\text{ mg/dm}^2$ が適当であり、好ましくは $10\sim 40\text{ mg/dm}^2$ である。陽極酸化皮膜量は、例えばアルミニウム板を燐酸クロム酸溶液に浸漬し、酸化皮膜を溶解し、板の皮膜溶解前後の重量変化測定等から求められる。

【0073】封孔処理は、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ナトリウム処理、重クロム酸塩水溶液処理などが具体例として挙げられる。この他に、アルミニウム板支持体に対して、水溶性高分子化合物や弗化ジルコン等の金属塩水溶液による下引処理を施すこともできる。

【0074】支持体の厚さは通常 $3\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $8\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0075】感光層に用いられるバインダー樹脂としては、公知の種々のポリマーを使用することができる。具体的なバインダーの詳細は、米国特許4,072,527号に記載されており、より好ましくは特開昭54-98613号に記載されている如き芳香族性水酸基を有する単量体、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-, m-又はp-ヒドロキシスチレン、o-, m-又はp-ヒドロキシフェニルメタクリレート等と他の単量体との共重合体、米国特許4,123,27

32

6号中に記載されるようなヒドロキシエチルアクリレート単位又はヒドロキシエチルメタクリレートを含むポリマー、シェラック、ロジン等の天然樹脂、ポリビニルアルコール、米国特許3,751,257号中に記載されるようなポリアミド樹脂、米国特許3,660,097号中に記載されるような線状ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコールのフタレート化樹脂、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンから縮合されたエポキシ樹脂、酢酸セルロース、セルロースアセテートフタレート等のセルロース樹脂などが挙げられる。

【0076】バインダー樹脂としては、これら樹脂の中から1種又は2種以上のものを組み合わせて用いることができる。中でも塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリビニルブチラール、スチレン-アクリロニトリル、ポリビニルアセタール、ニトロセルロース、エチルセルロース等の溶剤可溶性ポリマーが好ましい。

【0077】これらのバインダーは、1種又は2種以上を有機溶媒に溶解して用いるだけでなく、ラテックス分散の形で使用してもよい。バインダーの使用量としては、本発明の画像形成材料の目的に応じて、又、単層構成であるか重層構成であるかにより異なるが、支持体 1 m^2 当たり $1.0\sim 20\text{ g}$ が好ましい。

【0078】次に重合性化合物について詳述する。

【0079】重合可能な化合物としては公知のモノマーが特に制限なく使用することができる。具体的モノマーとしては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物；ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物；あるいはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物等を挙げることができる。又、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸又はメタアクリル酸を導入し、光重合性を付与した所謂プレポリマーと呼ばれるものも好適に使用できる。

【0080】この他に、特開昭58-212994号、

同61-6649号、同62-46688号、同62-48589号、同62-173295号、同62-187092号、同63-67189号、特開平1-244891号等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」化学工業日報社、286~294頁に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック（原料編）」高分子刊行会、11~65頁に記載の化合物なども好適に用いることができる。

【0081】これらの中で、分子内に2個以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが望ましい。又、本発明では、これらのモノマー又はプレポリマーの内、1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0082】エチレン性不飽和基を有する化合物は、感光層中に好ましくは20~80重量%、より好ましくは30~60重量%含有される。

【0083】平版印刷版作成用感光材料（以下、単に感光材料とも称す）は、光熱変換材料を含む感光層の他に、中間層、保護層、下引層等の補助層を有してもよい。

【0084】次に、本発明の感光材料を用いた画像形成方法について説明する。感光材料を画像様に露光すると露光量に応じて光熱変換材料により熱が発生し、この熱によりラジカル発生剤とオニウム塩が相互作用してラジカルが生成する。ラジカル重合により画像形成をする材料に用いた場合には、生成したラジカルにより重合が起こり画像が形成される。感光材料に対する露光には、太陽光、タングステン光、水銀ランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、レーザー光、発光ダイオード、CRT等を用いることができる。上記のラジカル重合により画像形成をする材料としては感光性層に少なくともエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物、及び必要に応じて着色剤を含有している。このようなエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物としては、架橋可能な公知のモノマーが特に制限なく使用することができる。具体的モノマーとしては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物、ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物、あるいはトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ

アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物等を挙げることができる。又、エチレン性不飽和結合を有する樹脂は、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸又はメタアクリル酸を導入し、光重合性を付与した、所謂プレポリマーと呼ばれるものも好適に使用できる。この他に、特開昭58-212994号、同61-6649号、同62-46688号、同62-48589号、同62-173295号、同62-187092号、同63-67189号、特開平1-244891号等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」（前出）、286~294頁に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック（原料編）」（前出）、11~65頁に記載の化合物なども本発明においては好適に用いることができる。これらの中で、分子内に2個以上のアクリル又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが好ましい。又、本発明では、これらのモノマーあるいはプレポリマーのうち1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0085】エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物は、感光性層形成組成物中、通常5重量%以上、より好ましくは15重量%以上にするのが好ましい。

【0086】感光層には必要に応じてバインダー樹脂が用いられる。バインダー樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース系樹脂、オレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリスルホン、ポリカプロラクトン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ゴム系樹脂等が挙げられる。又、樹脂内に不飽和結合を有する樹脂、例えばジアリルフタレート樹脂及びその誘導体、塩素化ポリプロピレンなどは、前述のエチレン性不飽和結合を有する化合物と重合させることが可能なため用途に応じて好適に用いることができる。バインダー樹脂としては前述の樹脂の中から、1種又は2種以上のものを組み合わせる用いることができる。

【0087】これらのバインダー樹脂は、前記エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物100重量部に対して500重量部以下、より好ましくは200重量部以下の範囲で使用するのが好ましい。

【0088】本発明の1形態として着色剤により着色してもよい。着色剤は、少なくとも350~700nmの波長範囲において任意の点の吸光度（本発明において吸光度とは透過濃度を意味する）が3.0以上になるよう

構成されている。この着色剤は感光層内に含まれる。

【0089】着色剤としては、カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、アントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料や、クリスタルバイオレット、メチレンブルー、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料等の公知の顔料及び／又は染料を上記吸光度を満足するように1種又は2種以上を組み合わせる感光層に含有させる。

【0090】着色剤の添加量としては、感光層又は色材層形成組成物中10～80重量%が好ましく、より好ましくは15～70重量%である。

【0091】感光層又は色材層内へ着色剤を添加せしめるためには、着色剤以外の感光層組成物内に、着色剤をサンドミル、ボールミル、アトライター、超音波分散機、ジェットミル、ホモジナイザー、遊星ミル等公用の装置を用いて分散・混合し、更に必要に応じて塗工液を汙過して使用すればよい。

【0092】本発明に係る感光層には、目的を損なわない範囲で増感剤、熱重合禁止剤、熱溶融性化合物、酸素補足剤、可塑剤等の他の成分を含有せしめることは任意である。

【0093】増感剤としては、特開昭64-13140号に記載のトリアジン系化合物、特開昭64-13141号に記載の芳香族オニウム塩、芳香族ハロニウム塩、特開昭64-13143号に記載の有機過酸化化合物、特公昭45-37377号や米国特許3,652,275号に記載のビスイミダゾール化合物、チオール類等が挙げられる。増感剤の添加量は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とバインダーの合計量100重量部に対して10重量部以下、好ましくは0.01～5重量部程度添加される。

【0094】熱重合防止剤としては、キノン系、フェノール系等の化合物が好ましく用いられる。例えばハイドロキノン、ピロガロール、p-メトキシフェノール、カテコール、β-ナフトール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とバインダーの合計量100重量部に対して10重量部以下、好ましくは0.01～5重量部程度添加される。

【0095】酸素クエンチャーとしてはN,N-ジアルキルアニリン誘導体が好ましく、例えば米国特許4,772,541号の11カラム58行目～12カラム35行目に記載の化合物が挙げられる。

【0096】可塑剤としてはフタル酸エステル類、トリメリット酸エステル類、アジピン酸エステル類、その他飽和あるいは不飽和カルボン酸エステル類、枸橼酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、ステアリン酸エポキシ類、正燐酸エステル類、亜燐酸エステル類、グリコールエステル類などが挙げられる。

【0097】熱溶融性化合物としては、常温で固体であ

り、加熱時に可逆的に液体となる化合物が用いられる。前記熱溶融性物質としては、テルピネオール、メントール、1,4-シクロヘキサジオール、フェノール等のアルコール類；アセトアミド、ベンズアミド等のアミド類；クマリン、桂皮酸ベンジル等のエステル類；ジフェニルエーテル、クラウンエーテル等のエーテル類；カンファー、p-メチルアセトフェノン等のケトン類；バニリン、ジメトキシベンズアルデヒド等のアルデヒド類；ノルボルネン、スチルベン等の炭化水素類；マルガリン酸等の高級脂肪酸；エイコサノール等の高級アルコール；パルミチン酸セチル等の高級脂肪酸エステル；ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；ベヘニルアミン等の高級アミンなどに代表される単分子化合物、蜜蝋、キャンデリラワックス、パラフィンワックス、エステルワックス、モンタン蠟、カルナバワックス、アミドワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどのワックス類、エステルガム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂等のロジン誘導体、フェノール樹脂、ケトン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、テルペン系炭化水素樹脂、シクロペンタジエン樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカプロラクトン系樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオレフィンオキサライドなどに代表される高分子化合物などを挙げることができる。

【0098】更に、感光性層には、必要に応じて酸化防止剤、フィラー、帯電防止剤などを添加してもよい。

【0099】酸化防止剤としては、クロマン系化合物、クラマン系化合物、フェノール系化合物、ハイドロキノ誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインデン系化合物、硫黄系化合物、燐系化合物などが挙げられ、特開昭59-182785号、同60-130735号、同61-159644号、特開平1-127387号、「11290の化学商品」(前出)、862～868頁等に記載の化合物、及び写真その他の画像記録材料に耐久性を改善するものとして公知の化合物を挙げることができる。

【0100】フィラーとしては、無機微粒子や有機樹脂粒子を挙げることができる。無機微粒子としては、シリカゲル、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、タルク、クレイ、カオリン、酸性白土、活性白土、アルミナ等を挙げることができ、有機微粒子としては、弗素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、シリコン樹脂粒子等の樹脂粒子、帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン性界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子などの他、「11290の化学商品」(前出)、875～876頁などに記載の化合物も好適に用いることができる。

【0101】本発明において、感光層は単層で形成されてもよいし、2層以上の複数層で構成されてもよい。

又、複数層で構成する場合は、組成の異なる感光性層で構成してもよく、この場合は着色剤を含有しない感光層を含んでいてもよい。

【0102】感光層の厚みは0.2~10 μ mが好ましく、より好ましくは0.5~5 μ mである。

【0103】感光層は、形成成分を溶媒に分散あるいは溶解して塗工液を調製し、前記中間層上に直接積層塗布し乾燥するか、又は後述するカバーシート上に塗布し乾燥して形成される。

【0104】塗工法に用いる溶媒としては、水、アルコール類（エタノール、プロパノール等）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等）、芳香族類（トルエン、キシレン、クロロベンゼン等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、エステル系溶剤（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサン等）、塩素系溶剤（クロロホルム、トリクロルエチレン等）、アミド系溶剤（ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等）、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0105】塗工には、従来から公知のグラビアロールによる面順次塗別け塗布法、押出し塗布法、ワイヤーバー塗布法、ロール塗布法等を採用することができる。 *

光重合性組成物

バインダー樹脂（ヒドロキシエチルメタクリレート／メチルメタクリレート／ブチルアクリレート／アクリル酸＝30／50／5／15）	50重量部
モノマー（ジペンタエリスリトールヘキサクリレート）	50重量部
ラジカル発生剤（A-1）	5重量部
光熱変換材料（IR-5）	10重量部
オニウム塩（Q-1）	5重量部
メチルエチルケトン	400重量部

感光層上に、ポリビニルアルコール（日本合成化学社製：ゴーセノールGL-05）の10%水溶液を乾燥膜厚2.0 μ mとなるようにワイヤーバーで塗布・乾燥して保護層を設けた。得られた感光材料を遮光下で80℃・2分熱処理して評価用感光材料1とした。

【0111】（画像作成と評価）作成した感光材料を以下の条件で画像露光した。

【0112】光源：LT090MD（シャープ製、出力100mW、主波長830nm） ※

現像液組成

ベンジルアルコール	360重量部
ジエタノールアミン	210重量部
ベレックスNBL	180重量部
（花王製：ト-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム）	
亜硫酸カリウム	90重量部
水	3000重量部

感度と保存性を以下のように評価した。

【0114】＜感度＞画像形成に必要な最低露光エネルギー（10 μ mの線幅が再現できる露光量）を測定した。値が小さい程、高感度である。

*【0106】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0107】（支持体A及びBの作成）厚さ0.24mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、25℃に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後、水洗した。

【0108】次いで、このアルミニウム板を1.0重量%の塩酸水溶液中、25℃・100A/dm²の条件で交流電流により60秒間電解粗面化を行った後、60℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行った。この粗面化アルミニウム板を40%磷酸溶液中で、30℃・4A/dm²の条件で6分間陽極酸化処理を行い、更に珪酸ナトリウムで封孔処理を行って支持体を作成した。

【0109】（平版印刷版用感光材料の作成）上記支持体上に、下記組成の光重合性組成物塗布液をワイヤーバーを用いて、乾燥膜厚2.0 μ mとなるように塗布し感光層を形成した。

【0110】

※光学効率：67%

露光ビーム径：1/e²=10 μ m（パワー密度：85307W/cm²）

露光ピッチ：6 μ m

露光後の感光材料を、以下の組成の現像液中に25℃・45秒浸漬して、保護層及び未露光部の感光層を溶出したものを水洗後、乾燥して画像を得た。

【0113】

★【0115】＜保存性＞55℃・20%RHに7日間保存後の感度を測定した。保存前の感度との差が少ない程、保存性が良好である。

★50 【0116】次に感光層の組成を表1に示すように変更

した以外は感光材料1と同様に感光材料2～20を作成 *【0117】

し、同様に画像を作成し評価した。

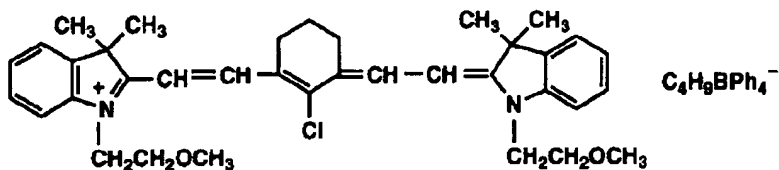
* 【表1】

感光材料No.	光重合 開始剤	オニウム 塩	光熱変換 素子	感度(mJ/cm ²)	
				保存前	保存後
1(本発明)	A-1	QN-1	IR-5	3.1	3.5
2(本発明)	A-1	QN-1	IR-4	2.8	3.2
3(本発明)	A-1	QN-1	IR-13	4.3	4.8
4(本発明)	A-2	QN-1	IR-5	3.3	3.7
5(本発明)	A-3	QN-1	IR-5	3.5	3.9
6(本発明)	A-4	QN-1	IR-5	7.3	7.6
7(本発明)	A-2	QN-1	IR-17	4.2	4.5
8(本発明)	A-3	QN-1	IR-18	4.8	5.1
9(本発明)	A-1	QN-2	IR-22	3.4	3.9
10(本発明)	A-2	QN-3	CB	5.2	5.4
11(本発明)	A-3	QN-16	IR-5	6.1	6.5
12(本発明)	A-1	QS-15	IR-4	6.8	7.5
13(本発明)	A-2	QI-9	IR-5	5.4	5.9
14(本発明)	A-3	QP-1	IR-5	5.9	7.1
15(本発明)	A-4	QP-10	IR-5	6.2	6.8
16(本発明)	A-2	QS-1	IR-5	6.6	7.1
17(本発明)	A-3	QS-8	IR-5	7.0	7.4
18(比較例)	A-1	—	IR-5	85	90
19(比較例)	—	QN-1	IR-5	105	110
20(比較例)	—	—	IR-C	1.1	150

【0118】

※ ※【化15】

IR—C



【0119】表の結果から、ラジカル発生剤とオニウム塩が組み合わされることにより、初めて感度が良好で保存後の変動も少ないことが解る。

★【発明の効果】本発明により、近赤外線領域に高い感度を有し、かつ保存安定性に優れた平版印刷版作成用感光材料を用いて平版印刷版を提供できた。

【0120】

★

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

G03F 7/031

7/20

識別記号

庁内整理番号

505

F I

G03F 7/031

7/20

技術表示箇所

505

09-34110

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the creation approach of the photopolymerization nature constituent and the radical generating approach of having used the onium salt (phosphonium salt, sulfonium salt, iodonium salt, ammonium salt), the light-and-heat sensing element, and the radical generating agent, the sensitive material for the lithography version creation, and the lithography version using it in more detail about the photopolymerization nature constituent and the radical generating approach using a new radical generating agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] The image formation medium using the photopolymerization nature constituent which consists of an organic giant-molecule binder a polymerization nature compound, a photopolymerization initiator, a coloring agent, and if needed is indicated by JP,61-188537,A and 61-286858 as an object for creation of coloring images, such as a color proof. Generally these form the image which is eluted with a liquid in the unexposed section and consists of the exposure section after exposing a photosensitive layer in the image, and a photopolymerization initiator has visible spectral sensitivity from ultraviolet by combining with coloring matter.

[0003] Moreover, the photopolymerization initiator by the combination of a near-infrared color and a boron salt is known by JP,3-111402,A, 4-146905, and 4-362935. In these combination, although sensibility is high, its fluctuation of sensibility with the passage of time is large, and a problem is in preservation stability.

[0004] Furthermore, after irradiating ultraviolet rays at a bis-imidazole, making JP,43-19161,B generate a radical and making it color leuco coloring matter, the method to which an image is fixed by the visible ray is indicated. Although a bis-imidazole cleaving by ultraviolet rays generally, and generating a radical is known as shown in this approach, a radical is not generated only by combining with infrared coloring matter.

[0005] The approach of obtaining an image as another gestalt using the radical by the light or the pyrolysis of an onium salt is also reported. For example, although the method of obtaining an image by carrying out the polymerization of the monomer to Bull.Chem.Soc.Japan (Bull. Tin OBU THE chemical society OBU Japan)43,567 (1970) using the radical generated by the pyrolysis of an onium salt is indicated, there is no publication used combining the light-and-heat conversion ingredient (light-and-heat sensing element said by this invention).

[0006] Moreover, many charges of a photosensitive lithography plate using a photopolymerization system and creation approaches of the lithography version of using it are learned.

[0007] Conventionally, as a photopolymerization initiator of the photopolymerization nature constituent used for these lithography version formation approaches, aromatic ketone, such as a benzophenone, a thioxan ton, a quinone, and thio acridone, a benzoin, benzyl, benzyl ketal, etc. are used. Since these photopolymerization initiators have the sensitization wavelength in an ultraviolet-rays field, after they stick a mask ingredient and expose it in sources of ultraviolet radiation, such as a mercury-vapor lamp,

they carry out elution development of the unexposed section.

[0008] In recent years, the sensitive material which has sensibility in the light of a long wave conventionally is demanded with the advance of an image processing, the light source, and an image formation technique. When one example is given, it is the picture signal and the output signal from a photoelectric process system or an image processing system which are transmitted by the communication line, and is the so-called direct platemaking system which modulates the light source, carries out direct-scanning exposure to sensitive material, and forms the printing version. As the light source at this time, laser is suitable. Especially, it was small and development of the charge of a photosensitive lithography plate which can carry out direct formation of the printing version in high resolution was desired using scan exposure of semiconductor laser of low cost.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It succeeds in this invention that the trouble of the conventional technique should be improved. That is, the 1st purpose of this invention can do a store in infrared light, and is to offer the photopolymerization nature constituent which can form an image with good resolution and sensibility. The 2nd purpose is in offer of a photopolymerization nature constituent with good shelf life. The 3rd purpose is in offer of the radical generating approach of generating a radical in high sensitivity by infrared light. The 4th purpose is to offer the creation approach of the lithography version using the sensitive material for the lithography version creation and it which have high photosensitivity to the near infrared ray field which is an oscillation wavelength region of semiconductor laser, and were excellent in preservation stability.

[0010]

[Means for Solving the Problem] Wholeheartedly, as a result of examination, with the combination of a light-and-heat sensing element, an onium salt, and a radical generating agent, this invention persons find out the unexpected result that radical generating is possible, by high sensitivity, and came to complete this invention.

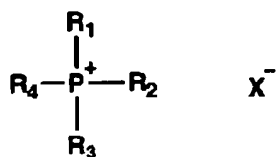
[0011] That is, the above-mentioned purpose of this invention is attained by the following configuration.

[0012] (1) The photopolymerization nature constituent containing at least one, light-and-heat sensing element, and radical generating agent of the onium salt expressed with a polymerization nature compound, the following general formula (I), (II), or (III) (IV) on a base material.

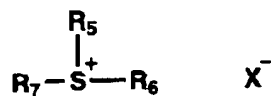
[0013]

[Formula 2]

一般式(I)



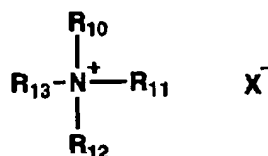
一般式(II)



一般式(III)



一般式(IV)



[0014] R1-R4, and R10-R13 express each, an alkyl group, an aryl group, or an aralkyl radical among a formula -- R1-R4, and R10-R13 -- each -- it may join together mutually and a ring may be formed. Respectively, R5, R6, and R7 express an alkyl group or an aryl group, and R5-R7 may join together mutually, and they may form a ring. R8 and R9 express an aryl group respectively, and X- expresses an opposite anion.

[0015] (2) A photopolymerization nature constituent given in (1) whose a radical generating agent is a bis-imidazole derivative.

[0016] (3) A photopolymerization nature constituent given in (1) whose opposite anion expressed with X- of said onium salt is halogen ion.

[0017] (4) An image formation ingredient given in (3) whose halogen ion is a chlorine ion or bromine ion.

[0018] The radical generating approach which exposes the photopolymerization nature constituent of a publication by infrared light to (5) and (2).

[0019] (6) In the sensitive material for the lithography version creation which prepares a sensitization layer and a protective layer in this order at least, and changes on a hydrophilic base material Sensitive material for the lithography version creation with which said sensitization layer contains at least one, light-and-heat sensing element, and radical generating agent of the onium salt expressed with the compound which has at least one ethylene nature unsaturated bond, a binder component, said general formula (I), (II), or (III) (IV).

[0020] The creation approach of the lithography version which carries out elution removal of the unexposed section of a protective layer and a sensitization layer in the creation approach of the lithography version using a sensitive material for the lithography version creation given in (7) and (6) after semiconductor laser performs scan exposure in the image at the sensitization layer of said sensitive material.

[0021] Hereafter, this invention is explained more concretely.

[0022] First, the phosphonium salt compound (it is hereafter described as the phosphonium salt of this invention) expressed with a general formula (I) is explained in full detail.

[0023] As an example of a substituent expressed with R1-R4, it is as the following.

[0024] A straight chain and a branching alkyl group are contained as an alkyl group, for example, methyl, ethyl, butyl, i-butyl, hexyl, octyl, a stearyl radical, etc. are mentioned. The alkyl group of the point of coloring concentration to the carbon numbers 1-10 is desirable, and especially butyl is desirable. It may join together mutually, these alkyl groups may form a ring, and its things (for example, cyclopentyl, a cyclohexyl radical, etc.) of five to 7 membered-ring are desirable as a cycloalkyl radical.

[0025] Phenyl, a naphthyl group, etc. are mentioned as an aryl group, and benzyl, a phenethyl radical, etc. are mentioned as an aralkyl radical.

[0026] These radicals may be permuted further and a halogen atom, a cyano group, a nitro group, an alkyl group, an aryl group, hydroxyl, the amino group (the alkylation amino group is included), an alkoxy group, a carbamoyl group, -COOR radical, and -OCOR radical (R is organic radicals, such as an alkyl group and an aryl group) are mentioned as a substituent.

[0027] Although it will not be restrained as an opposite anion expressed with X- especially if it is a univalent anion, it is halogen ion preferably and chlorine and a bromine anion are still more desirable in respect of coloring concentration. as the example of an opposite anion -- a star's picture, chloride, iodide, and a full ora -- the id, perchlorate, benzoate, thio cyanate, acetate, trifluoroacetate, hexafluorophosphate, a nitrate, SARISHINETO, etc. are mentioned.

[0028] Next, the sulfonium salt compound (it is hereafter described as the sulfonium salt of this invention) expressed with a general formula (II) is explained in full detail.

[0029] As an example of a substituent expressed with R5-R7, it is as the following.

[0030] A straight chain and a branching alkyl group are contained as an alkyl group, and methyl, ethyl, butyl, i-butyl, hexyl, octyl, a stearyl radical, etc. are mentioned. The alkyl group of the point of coloring concentration to the carbon numbers 1-10 is desirable, and especially butyl is desirable. It may join together mutually, these alkyl groups may form a ring, and its things (for example, cyclopentyl, a cyclohexyl radical, etc.) of five to 7 membered-ring are desirable as a cycloalkyl radical.

[0031] Phenyl, naphthyl, etc. are mentioned as an aryl group.

[0032] A benzo thia thio pyrylium ring etc. is mentioned as a ring which R5-R7 combine mutually, and they form with S+.

[0033] These radicals may be permuted further and the radical stated by said general formula (I) and the same radical are mentioned as a substituent.

[0034] The opposite anion expressed with X- is synonymous with X- of a general formula (I).

[0035] Furthermore, the iodonium salt compound (it is hereafter described as the iodonium salt of this invention) expressed with a general formula (III) is explained in full detail.

[0036] Although phenyl, a naphthyl group, etc. are mentioned as an aryl group expressed with R8 and R9, these radicals may be permuted further and the radical stated by said general formula (I) and the same radical are mentioned as a substituent.

[0037] The opposite anion expressed with X- is synonymous with X- of a general formula (I).

[0038] Next, the ammonium salt compound (it is hereafter described as the ammonium salt of this invention) expressed with a general formula (IV) is explained in full detail.

[0039] As an example of a substituent expressed with R10-R13, it is as the following.

[0040] A straight chain and a branching alkyl group are contained as an alkyl group, for example, methyl, ethyl, butyl, i-butyl, hexyl, octyl, stearyl, etc. are mentioned. The alkyl group of the point of coloring concentration to the carbon numbers 1-10 is desirable, and especially butyl is desirable. It may join together mutually, these alkyl groups may form a ring, and its things (for example, cyclopentyl, a cyclohexyl radical, etc.) of five to 7 membered-ring are desirable as a cycloalkyl radical.

[0041] Phenyl, a naphthyl group, etc. are mentioned as an aryl group, and benzyl, a phenethyl radical, etc. are mentioned as an aralkyl radical.

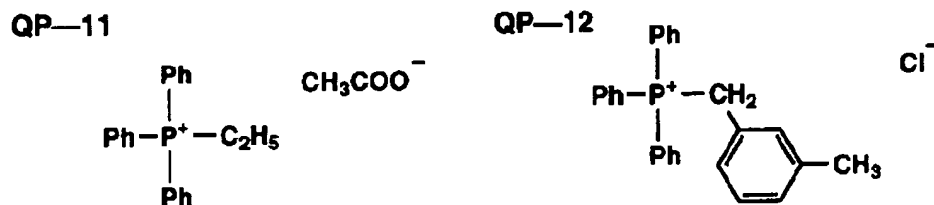
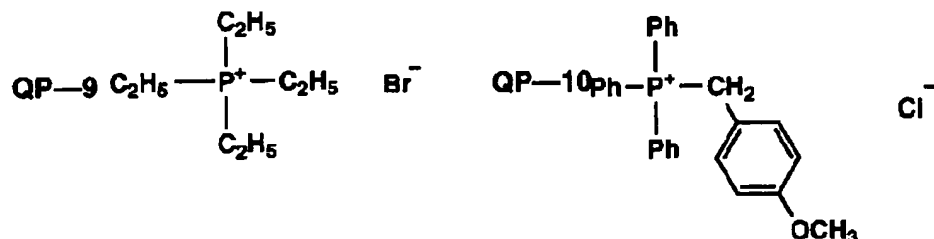
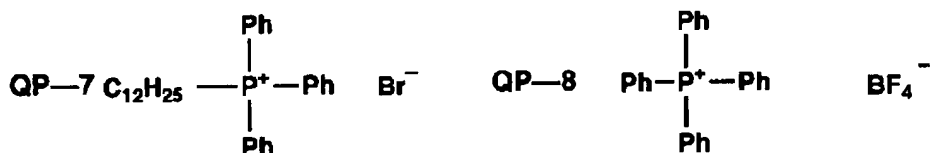
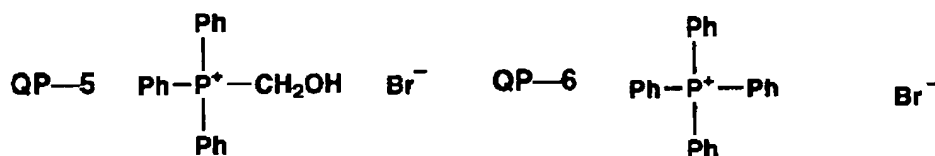
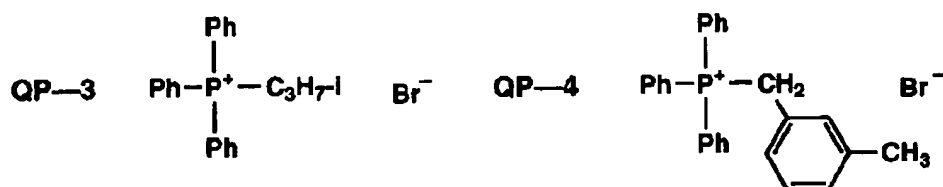
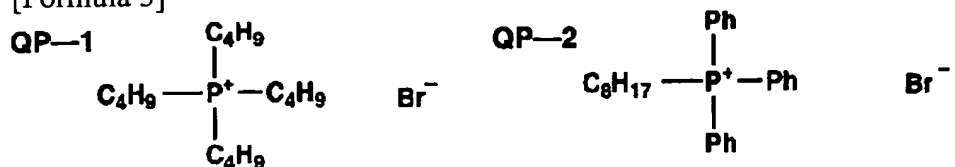
[0042] These radicals may be permuted further and a halogen atom, a cyano group, a nitro group, an alkyl group, an aryl group, hydroxyl, the amino group (the alkylation amino group is included), an

alkoxy group, a carbamoyl group, -COOR radical, and -OCOR (R is organic radicals, such as an alkyl group and an aryl group) are mentioned as a substituent.

[0043] Although the typical example of the onium salt of this invention is given to below, it is not limited to these.

[0044]

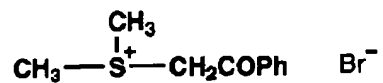
[Formula 3]



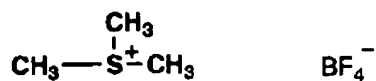
[0045]

[Formula 4]

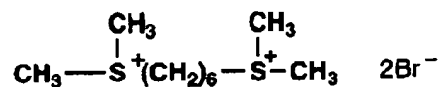
QS—1



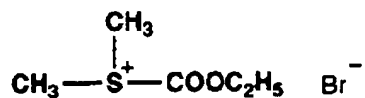
QS—2



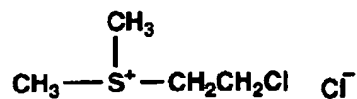
QS—3



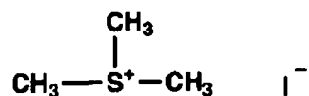
QS—4



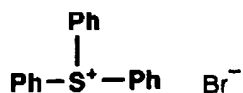
QS—5



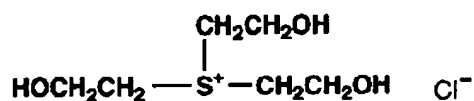
QS—6



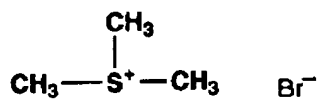
QS—7



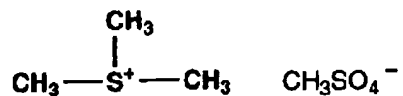
QS—8



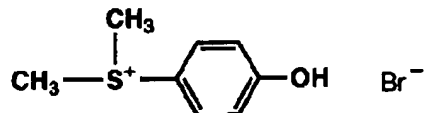
QS—9



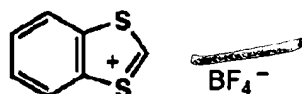
QS—10



QS—11

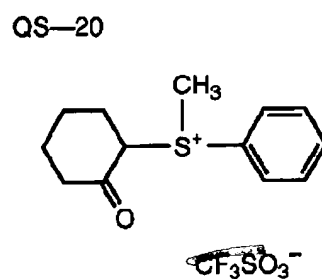
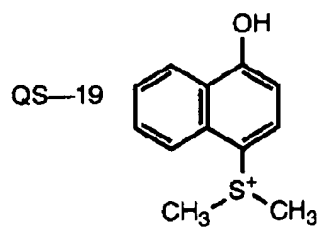
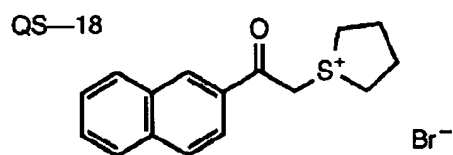
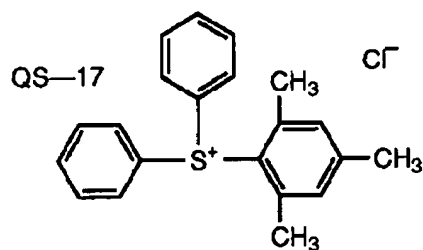
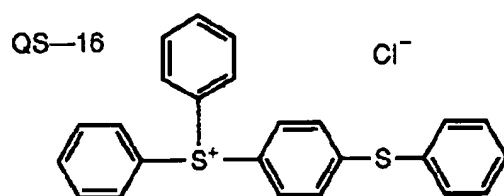
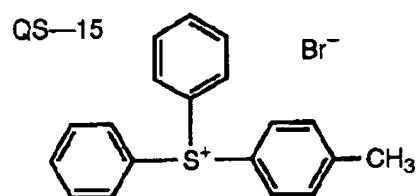
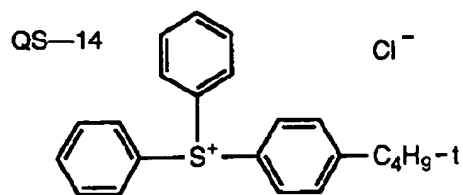
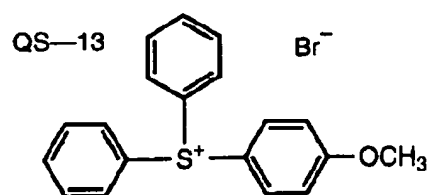


QS—12



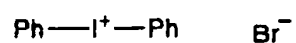
[0046]

[Formula 5]

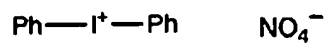


[0047]
[Formula 6]

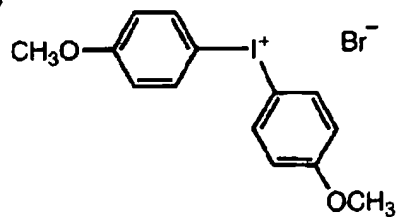
QI-1



QII-2



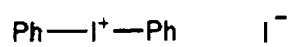
QI-3



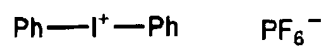
QI-4



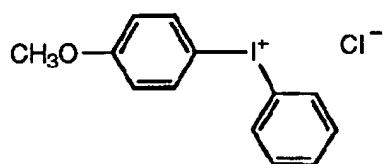
QI-5



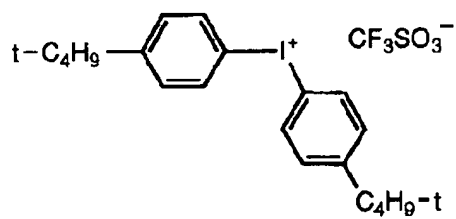
QI-6



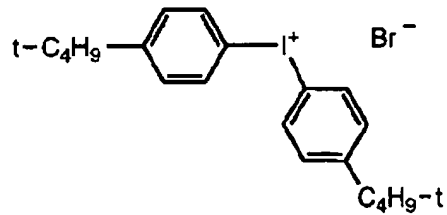
QI-7



QI-8

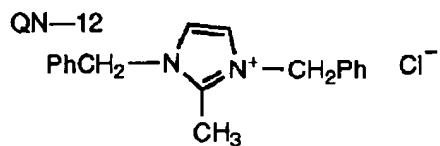
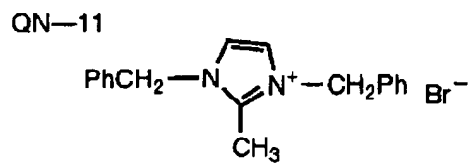
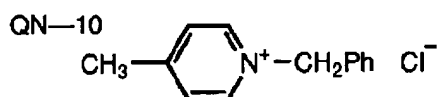
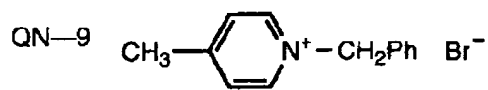
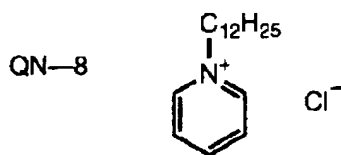
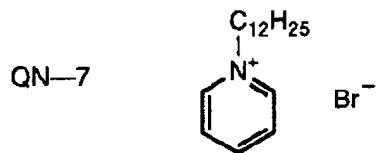
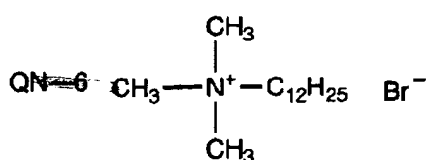
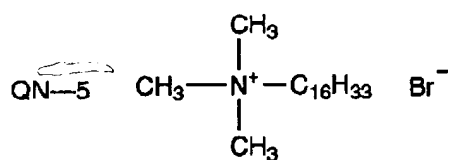
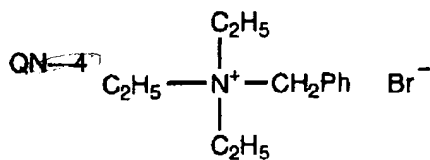
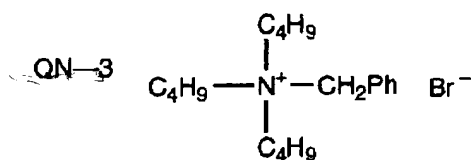
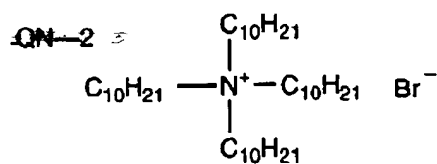
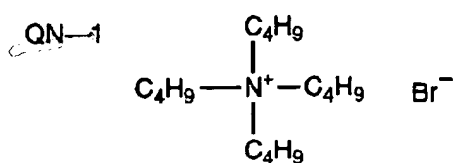


QI-9

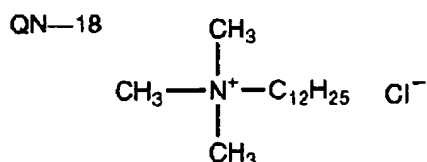
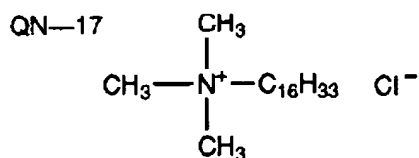
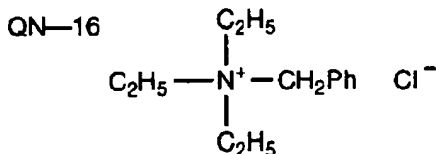
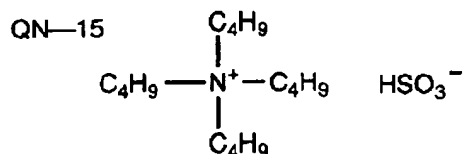
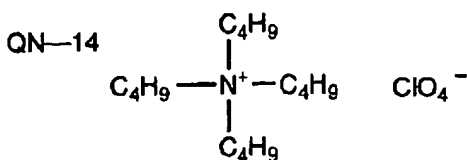
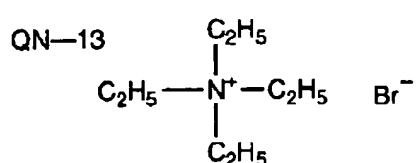


[0048]

[Formula 7]



[0049]
[Formula 8]



構造式中の Ph はフェニル基を示す。

[0050] Although the addition of the onium salt of this invention changes with the classes and use gestalten of an onium salt, per [0.2-5g] two are [1m of image formation ingredients] desirable.

[0051] Next, a light-and-heat sensing element is explained in full detail.

[0052] When using semiconductor laser as the light source, as for the light-and-heat sensing element used for this invention, what has absorption in near-infrared is [that what is necessary is just the matter which absorbs light and is efficiently changed into heat] desirable. For example, carbon black, magnetic powder, and a black color can be used for various cyanine dye, an anthraquinone system, the India aniline metal complex system, an AZURENIUMU system, a crocodile NIUMU system, a squarylium system, a dithiol metal complex system, a chelate system, a naphthalocyanine metal complex system, intermolecular CT system coloring matter, etc. as an infrared color at first. Although it is compoundable by the well-known approach as well as these coloring matter, the following commercial items can also be used.

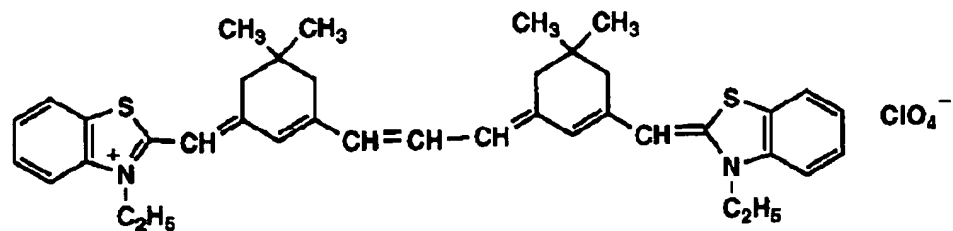
[0053] Nippon Kayaku : IR750 ; IR002, IR003 (Anthraquinone system) ; IR820 (Aluminum system) ; IRG022, IRG033 (Poly methine system) (Gene MONIUMU system); -- CY- 2, CY-4, CY-9, CY-20, Mitsui Toatsu Chemicals; KIR103, and SIR103(phthalocyanine system); -- KIR101 and SIR114 (anthraquinone system) ; P A1001, PA1005, PA1006, and SIR128 (metal complex system) -- Dainippon Ink chemistry; Fastogen 1011 blue8120, green chemistry; MIR-101, 1021.

[0054] The example of a typical compound of the light-and-heat sensing element preferably used for below is given.

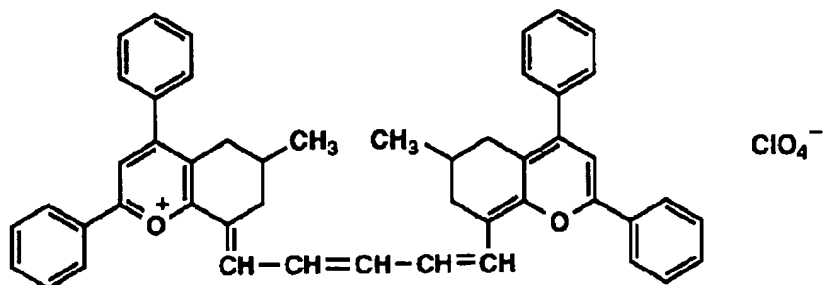
[0055]

[Formula 9]

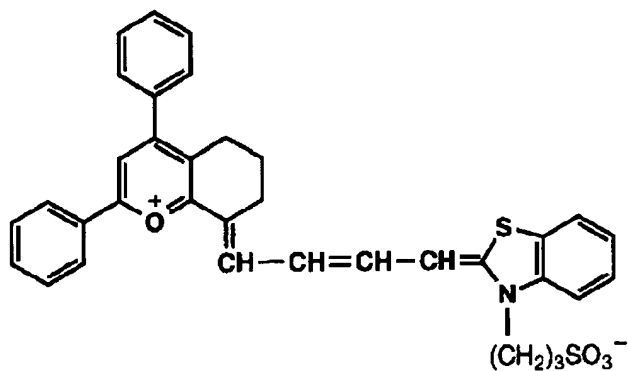
IR-1



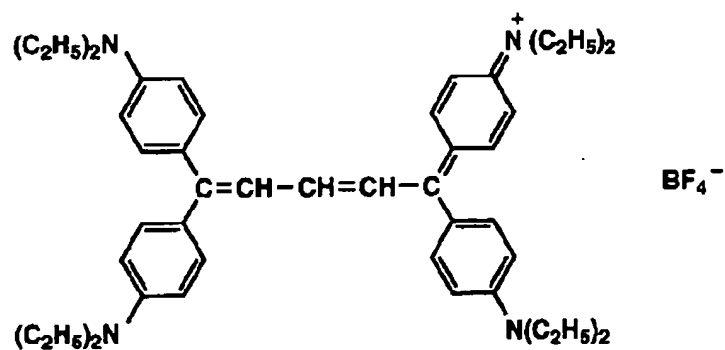
IR-2



IR-3



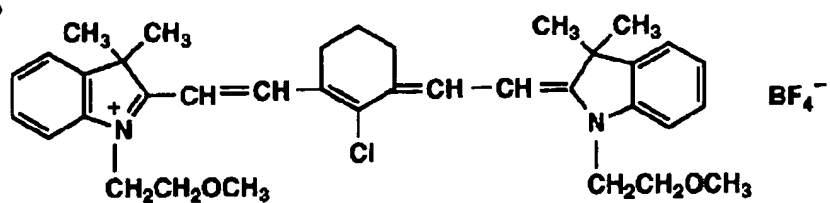
IR-4



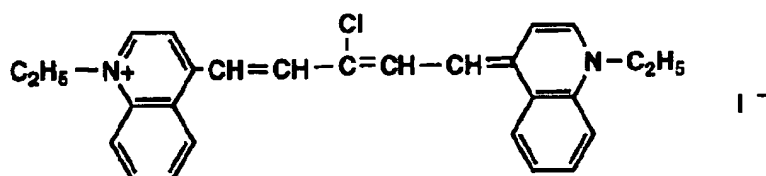
[0056]

[Formula 10]

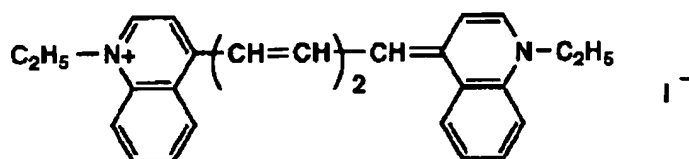
IR-5



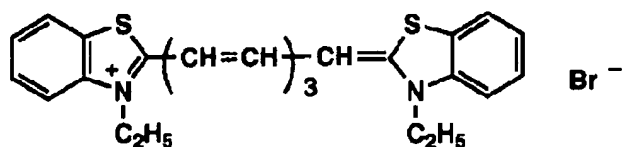
IR-6



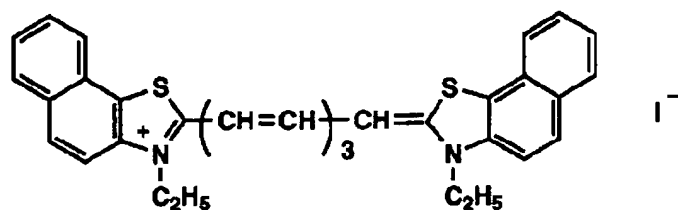
IR-7



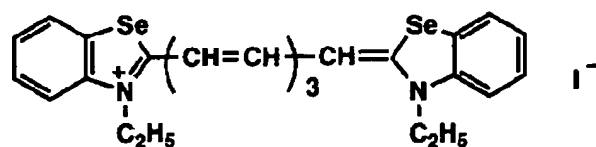
IR-8



IR-9



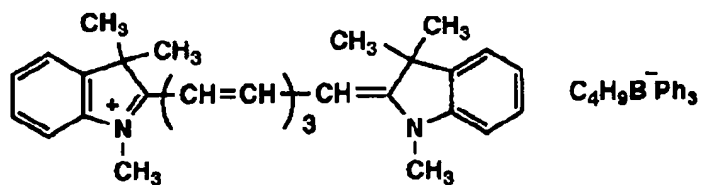
IR-10



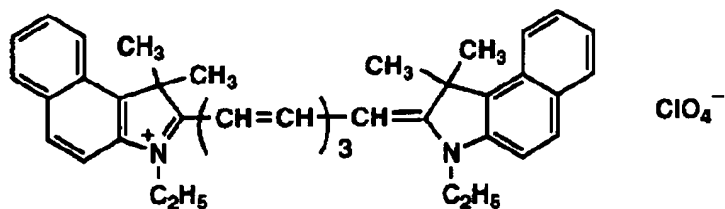
[0057]

[Formula 11]

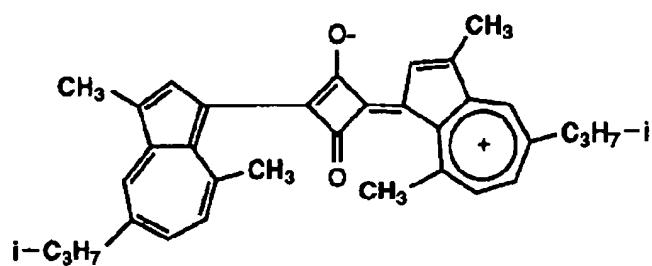
IR—11



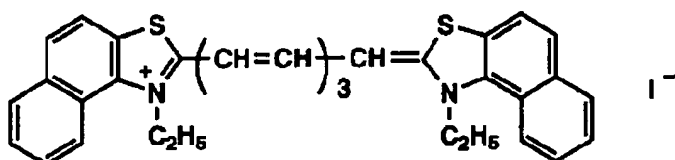
IR—12



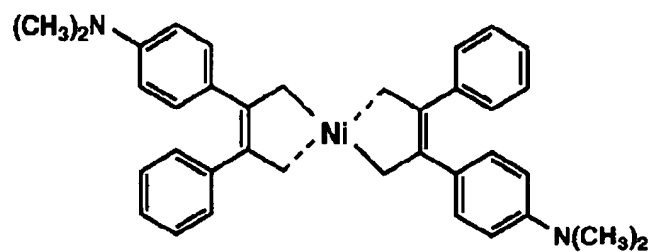
IR—13



IR—14



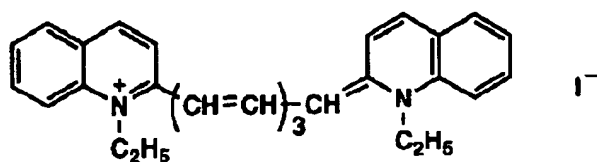
IR—15



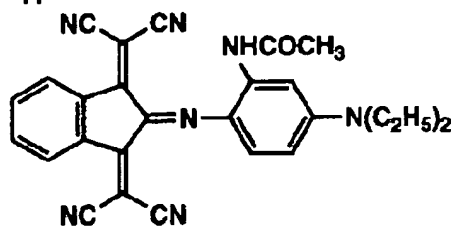
[0058]

[Formula 12]

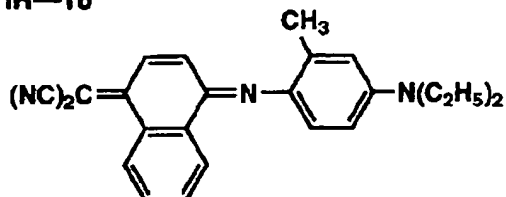
IR-16



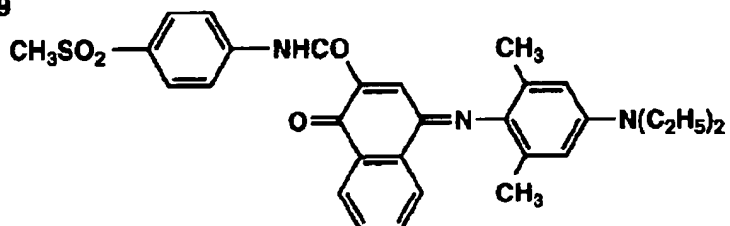
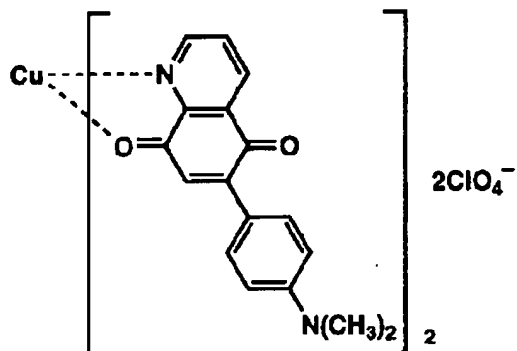
IR-17



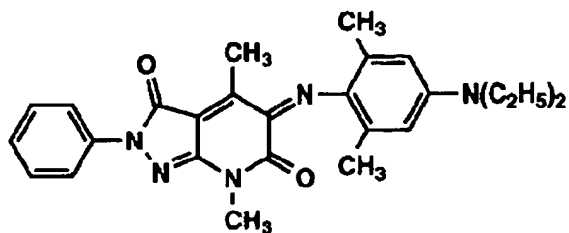
IR-18



IR-19

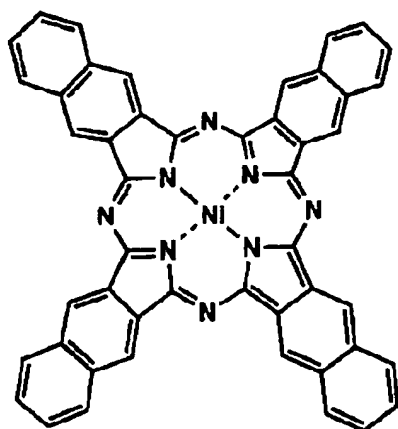
**IR-20**

IR-21

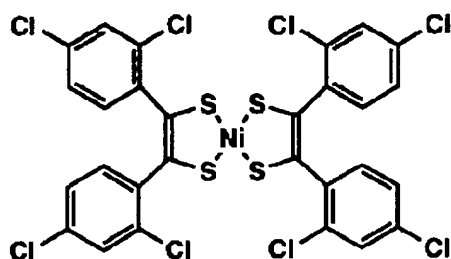


[0059]
[Formula 13]

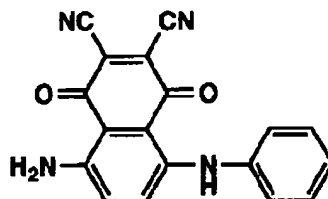
IR—23



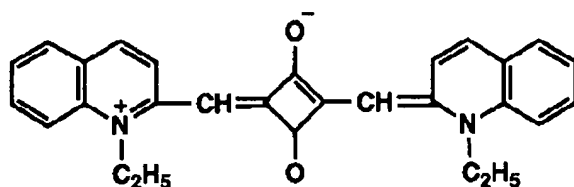
IR—24



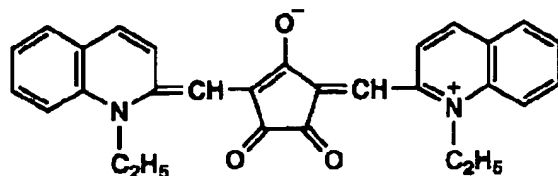
IR—25



IR—26



IR—27



[0060] Although a solid content presentation is 20 - 70 % of the weight preferably two to 80% of the weight and adding in a radical initiator and this layer is usually desirable as for the addition of a light-and-heat sensing element, when it consists of two or more layers, it may be added in another layer.

[0061] Next, a radical generating agent is explained.

[0062] If the format of this invention is followed, heat occurred from the light-and-heat sensing element by infrared light, and I think with heat that a radical is generated by the interaction of the onium salt which is the description of this invention, and a radical generating agent.

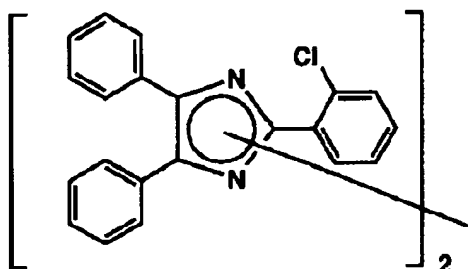
[0063] As a radical generating agent, although halogenides, such as alpha-halo acetophenones and

TORIKURORO methyl triazine, an azo compound, aromatic series carbonyl compounds, such as benzoin ester, ketals, acetophenones, o-acyloxy imino ketones, and acyl phosphine oxide, a hexa aryl bis-imidazole compound, a peroxide, etc. are mentioned concretely, it is a bis-imidazole derivative preferably. Although an example is shown below, it is not restricted to these.

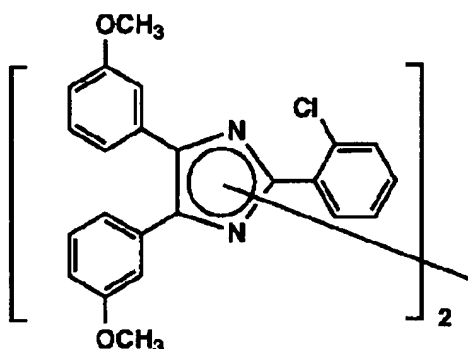
[0064]

[Formula 14]

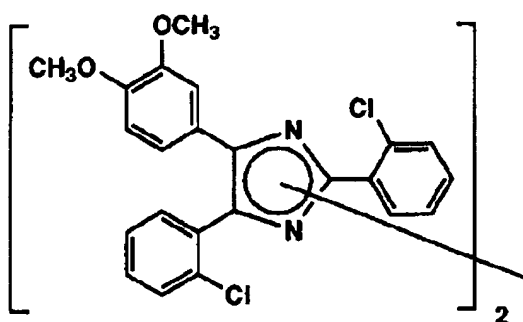
A—1



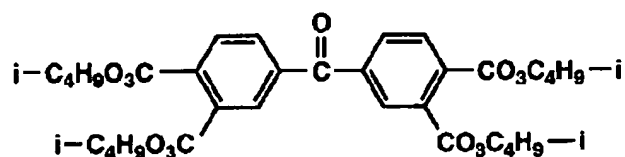
A—2



A—3



A—4



[0065] Although the addition of the radical generating agent of this invention changes with the classes and use gestalten of a radical generating agent, per [0.1-10g] two are [1m of image formation ingredients] desirable.

[0066] A sensitization layer applies on a base material, and it dries suitably and it forms the sensitization layer coating liquid which distributed to the dissolution in the solvent, it made distribute an onium salt, a

radical generating agent, and a light-and-heat sensing element in the shape of a particle in a solvent with a binder, and was prepared. The thickness of a sensitization layer has desirable 5-100 micrometers at desiccation thickness.

[0067] A film or a sheet etc. which carried out the laminating of the resin layer to the paper milled by the film of paper, a synthetic paper (for example, synthetic paper which uses polypropylene as a principal component), and resin or a sheet, the plastic film that comes to carry out the laminating of the resin more than two-layer further, a sheet or various polymeric materials, the metal, the ceramic or wood pulp, cellulose pulp, a sulfite pulp, etc. as a base material can be mentioned. As resin which constitutes the film or sheet of such resin Acrylic resin, such as acrylic ester and methacrylic ester, polyethylene terephthalate, Polybutylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, a polycarbonate, Polyester system resin, such as polyarylate, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, Polyolefine system resin, such as polyvinylidene fluoride, polyethylene, polypropylene, and polystyrene, Polyamide system resin, such as nylon and aromatic polyamide, a polyether ether ketone, Polysulfone, polyether sulphone, polyimide, polyether imide, Pori parabanic acid, phenoxy resin, an epoxy resin, urethane resin, melamine resin, an alkyd resin, phenol resin, fluororesin, silicone resin, etc. are mentioned.

[0068] As a base material which prepares the sensitization layer in the case of using as an object for the lithography version creation, the paper in which metallic foils, such as paper in which metal plates, such as aluminum, zinc, copper, and steel, the metal plate with which chromium, zinc, copper, nickel, aluminum, iron, etc. were plated or vapor-deposited by the list, paper, plastic film and a glass plate, and resin were applied, and aluminum be stretched, the plastic film which carried out hydrophilization processing be mentioned An aluminum plate is [among these] desirable.

[0069] It is more desirable to use the aluminum plate with which surface treatment, such as sealing, was performed as a base material of this invention graining processing, anodizing, and if needed.

[0070] A well-known approach can be used for these processings. As the approach of graining processing, the approach of etching, for example by the mechanical approach and electrolysis is mentioned. As the mechanical approach, the ball grinding method, a brushing method, the grinding method by liquid honing, and buffing are mentioned, for example.

[0071] independent [in various above-mentioned approaches] according to the presentation of aluminum material etc. -- or it can combine and use. The approach by electrolytic etching is desirable.

[0072] Electrolytic etching is performed by the independent bath of acids, such as phosphoric acid, a sulfuric acid, a hydrochloric acid, and a nitric acid, which it was, and was carried out and was mixed two or more sorts. After graining processing, if needed, with the water solution of alkali or an acid, a desmut treatment is performed, and it neutralizes and rinses. A sulfuric acid, a chromic acid, oxalic acid, phosphoric acid, a malonic acid, etc. are carried out to anodizing by electrolyzing as an anode plate in an aluminum plate, using one sort or the solution included two or more sorts as the electrolytic solution. 1 - 50 mg/dm² is suitable for the formed amount of anodic oxide films, and it is 10 - 40 mg/dm² preferably. The amount of anodic oxide films dips an aluminum plate in a phosphoric acid chromic-acid solution, dissolves an oxide film, and is calculated from the weight change measurement before and behind the coat dissolution of a plate etc.

[0073] As for sealing, ebullition water treatment, steam treatment, specific silicate processing, dichromate water-solution processing, etc. are mentioned as an example. In addition, undercoating processing by metal salt water solutions, such as a water soluble polymer compound and fluoridation zircon, can also be performed to an aluminum plate base material.

[0074] The thickness of a base material usually has desirable 3-1000 micrometers, and its 8-300 micrometers are more desirable.

[0075] Well-known various polymers can be used as binder resin used for a sensitization layer. The detail of a concrete binder is indicated by the U.S. Pat. No. 4,072,527 number. The monomer which has the **** aromaticity hydroxyl group more preferably indicated by JP,54-98613,A, For example, N-(4-hydroxyphenyl) acrylamide, N-(4-hydroxyphenyl) methacrylamide, The copolymerization object of o-, m- or p-hydroxystyrene, o-, m-, or p-hydroxyphenyl methacrylate etc. and other monomers, The polymer containing a hydroxyethyl acrylate unit or hydroxyethyl methacrylate which is indicated in a

U.S. Pat. No. 4,123,276 number, Natural resin, such as a shellac and rosin, polyvinyl alcohol, polyamide resin that is indicated in a U.S. Pat. No. 3,751,257 number, a line which is indicated in a U.S. Pat. No. 3,660,097 number -- polyurethane resin -- Cellulosic resin, such as phthalate-ized resin of polyvinyl alcohol, an epoxy resin by which condensation was carried out from bisphenol A and epichlorohydrin, cellulose acetate, and cellulose acetate phthalate, etc. is mentioned.

[0076] As binder resin, it can use combining one sort or two sorts or more of things out of these resin. Solvent fusibility polymers, such as vinyl chloride and vinyl chloride-vinyl acetate copolymerization resin, acrylic resin, methacrylic resin, polystyrene, a polycarbonate, polysulfone, polyether sulphone, a polyvinyl butyral, styrene-acrylonitrile, a polyvinyl acetal, a nitrocellulose, and ethyl cellulose, are desirable especially.

[0077] These binders not only dissolve and use one sort or two sorts or more for an organic solvent, but you may use them in the form of latex distribution. Although it differs by whether it is a monolayer configuration or it is a multistory configuration as amount of the binder used, corresponding to the purpose of the image formation ingredient of this invention, per [1.0-20g] two are [1m of base materials] desirable.

[0078] Next, a polymerization nature compound is explained in full detail.

[0079] A monomer well-known as a compound in which a polymerization is possible can use it without a limit especially. As a concrete monomer, for example 2-ethylhexyl acrylate, Monofunctional acrylic ester and its derivative, or these acrylate, such as 2-hydroxyethyl acrylate and 2-hydroxypropyl acrylate, methacrylate, The compound replaced with itaconate, crotonate, maleate, etc.; Polyethylene-glycol diacrylate, Pentaerythritol diacrylate, bisphenol A diacrylate, 2 organic-functions acrylic ester and its derivative, or these acrylate of epsilon-caprolactone addition product of hydroxy pivalate neopentyl glycol, such as diacrylate, methacrylate, Compound; or TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate replaced with itaconate, crotonate, maleate, etc., Dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, The compound which replaced polyfunctional acrylic ester and its derivative, or these acrylate, such as a pyrogallol thoria chestnut rate, with methacrylate, itaconate, crotonate, maleate, etc. can be mentioned. Moreover, an acrylic acid or methacrylic acid is introduced into the oligomer of suitable molecular weight, and what is called the so-called prepolymer which gave photopolymerization nature can be used suitably.

[0080] In addition, the compound of a publication etc. can be mentioned to JP,58-212994,A, 61-6649, 62-46688, 62-48589, 62-173295, 62-187092, 63-67189, JP,1-244891,A, etc., and the compound of the compound of "chemistry goods of 11290" Chemical Daily and a 286-294-page publication, a "UV-EB hardening handbook (volume on raw material)" macromolecule publication meeting, and a 11-65-page publication etc. can be used further suitably.

[0081] In these, the compound which has two or more acrylic radicals or methacrylic radicals in intramolecular is desirable in this invention, and 5,000 or less thing has [10,000 or less] more preferably more desirable still molecular weight. Moreover, in this invention, one sort or two sorts or more in these monomers or a prepolymer can be mixed and used.

[0082] The compound which has an ethylene nature partial saturation radical is more preferably contained 30 to 60% of the weight 20 to 80% of the weight in a sensitization layer.

[0083] The sensitive material for the lithography version creation (it is also only hereafter called sensitive material) may have auxiliary layers other than the sensitization layer containing a light-and-heat conversion ingredient, such as an interlayer, a protective layer, and an undercoating layer.

[0084] Next, the image formation approach using the sensitive material of this invention is explained. If sensitive material is exposed in the image, according to light exposure, heat will occur with a light-and-heat conversion ingredient, a radical generating agent and an onium salt interact with this heat, and a radical generates. When it uses for the ingredient which carries out image formation according to a radical polymerization, a polymerization happens by the generated radical and an image is formed. Sunlight, tungsten light, a mercury lamp, a halogen lamp, a xenon lamp, laser light, light emitting diode, CRT, etc. can be used for exposure to sensitive material. As an ingredient which carries out image formation according to the above-mentioned radical polymerization, the coloring agent is contained the

compound which has an ethylene nature unsaturated bond at least and in which a polymerization is possible, and if needed in the photosensitive layer. As a compound which has such an ethylene nature unsaturated bond and in which a polymerization is possible, the well-known monomer which can construct a bridge can use it without a limit especially. As a concrete monomer, for example 2-ethylhexyl acrylate, Monofunctional acrylic ester and its derivative, or these acrylate, such as 2-hydroxyethyl acrylate and 2-hydroxypropyl acrylate, methacrylate, The compound replaced with itaconate, crotonate, maleate, etc., polyethylene-glycol diacrylate, Pentaerythritol diacrylate, bisphenol A diacrylate, 2 organic-functions acrylic ester and its derivative, or these acrylate of epsilon-caprolactone addition product of hydroxy pivalate neopentyl glycol, such as diacrylate, methacrylate, The compound replaced with itaconate, crotonate, maleate, etc., or TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, The compound which replaced polyfunctional acrylic ester and its derivative, or these acrylate, such as a pyrogallol thoria chestnut rate, with methacrylate, itaconate, crotonate, maleate, etc. can be mentioned. Moreover, the resin which has an ethylene nature unsaturated bond introduces an acrylic acid or methacrylic acid into the oligomer of suitable molecular weight, and the thing which gave photopolymerization nature and which is called the so-called prepolymer can also be suitably used for it. In addition, the compound of a publication etc. can be mentioned to JP,58-212994,A, 61-6649, 62-46688, 62-48589, 62-173295, 62-187092, 63-67189, JP,1-244891,A, etc., and the compound of "the chemistry goods of 11290" (above), the compound of a 286-294-page publication, "a UV-EB hardening handbook (volume on raw material)" (above), and a 11-65-page publication etc. can be further used for them suitably in this invention. In these, the compound which has two or more acrylics or methacrylic radicals in intramolecular is desirable in this invention, and 5,000 or less thing has [10,000 or less] more preferably more desirable still molecular weight. Moreover, in this invention, one sort or two sorts or more in these monomers or a prepolymer can be mixed and used.

[0085] As for the compound which has an ethylene nature unsaturated bond and in which a polymerization is possible, it is usually desirable among a photosensitive stratification constituent to carry out to 15% of the weight or more more preferably 5% of the weight or more.

[0086] Binder resin is used for a sensitization layer if needed. As binder resin, polyester system resin, polyvinyl-acetal system resin, polyurethane system resin, polyamide system resin, cellulose system resin, olefin system resin, vinyl chloride system resin, acrylic (meta) resin, styrene resin, a polycarbonate, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, polysulfone, poly caprolactone resin, polyacrylonitrile resin, a urea-resin, an epoxy resin, phenoxy resin, rubber system resin, etc. are mentioned. Moreover, since it is possible to carry out a polymerization to the compound which has the above-mentioned ethylene nature unsaturated bond, the resin which has an unsaturated bond in resin, for example, diallyl phthalate resin, its derivative, chlorination polypropylene, etc. can be suitably used according to an application. As binder resin, it can use combining one sort or two sorts or more of things out of the above-mentioned resin.

[0087] As for these binder resin, it is desirable to use it in the range below the 200 weight sections more preferably below the 500 weight sections to the compound 100 weight section which has said ethylene nature unsaturated bond and in which a polymerization is possible.

[0088] A coloring agent may color as one gestalt of this invention. The coloring agent is constituted so that the absorbance (an absorbance means transmission density in this invention) of the point of arbitration may become 3.0 or more in the wavelength range of at least 350-700nm. This coloring agent is contained in a sensitization layer.

[0089] A sensitization layer is made to contain a pigment and/or a color with carbon black, titanium oxide, an iron oxide, a phthalocyanine system pigment, an azo system pigment, an anthraquinone system pigment, the Quinacridone system pigment, well-known crystal violet, methylene blue, azo system color, anthraquinone system color, cyanine system color, etc. as a coloring agent, combining one sort or two sorts or more so that the above-mentioned absorbance may be satisfied.

[0090] As an addition of a coloring agent, among a sensitization layer or a color-material stratification constituent, 10 - 80 % of the weight is desirable, and is 15 - 70 % of the weight more preferably.

[0091] What is necessary is just to use coating liquid in sensitization layer constituents other than a coloring agent, using the equipment of official businesses, such as a sand mill, a ball mill, attritor, an ultrasonic disperser, a jet mill, a homogenizer, and a planetary mill, doing distribution and mixing of a coloring agent, and filtering if needed further, in order to make a coloring agent add into a sensitization layer or a color-material layer.

[0092] It is arbitrary to make the sensitization layer concerning this invention contain other components, such as a sensitizer, thermal polymerization inhibitor, a thermofusion nature compound, an oxygen supplement agent, and a plasticizer, in the range which does not spoil the purpose.

[0093] As a sensitizer, organic peroxide given in a triazine system compound given in JP,64-13140,A, an aromatic series onium salt given in JP,64-13141,A, an aromatic series halo NIUMU salt, and JP,64-13143,A, a bis-imidazole compound given in JP,45-37377,B or a U.S. Pat. No. 3,652,275 number, thiols, etc. are mentioned. 0.01-5 weight section extent addition of the addition of a sensitizer is preferably carried out below 10 weight sections to the total quantity 100 weight section of the compound in which a polymerization is possible, and a binder which has an ethylene nature unsaturated bond.

[0094] As a thermal polymerization inhibitor, compounds, such as a quinone system and a phenol system, are used preferably. For example, hydroquinone, pyrogallol, p-methoxy phenol, a catechol, the beta-naphthol, 2,6-di-t-butyl-p-cresol, etc. are mentioned. 0.01-5 weight section extent addition is preferably carried out below 10 weight sections to the total quantity 100 weight section of the compound in which a polymerization is possible, and a binder which has an ethylene nature unsaturated bond.

[0095] As an oxygen quencher, N and N-dialkyl aniline derivative is desirable, for example, the compound of a publication is mentioned [the 11 columns of the 58th line of a U.S. Pat. No. 4,772,541 number - 12 column / of the 35th line].

[0096] As a plasticizer, phthalic ester, trimellitic acid ester, adipate, other saturation or unsaturated-carboxylic-acid ester, citric acid ester, epoxidized soybean oil, epoxidation linseed oil, stearin acid epoxy, orthophosphoric acid ester, phosphite, and glycol ester are mentioned.

[0097] As a thermofusion nature compound, it is a solid-state in ordinary temperature, and the compound which serves as a liquid reversibly at the time of heating is used. As said thermofusion nature matter, a terpeneol, menthol, 1, 4-cyclohexane diol, Alcohols, such as a phenol; Amides; coumarins, such as an acetamide and a benzamide, Ester, such as benzyl cinnamate; Ether; camphor, such as diphenyl ether and crown ether, Ketones, such as p-methyl acetophenone; Aldehydes; norbornene, such as a vanillin and a dimethoxy benzaldehyde, hydrocarbons [, such as a stilbene,]; -- higher-fatty-acids [, such as margaric acid]; -- higher-alcohol [, such as eicosa Norian,]; -- higher-fatty-acid ester [, such as cetyl palmitate]; -- higher-fatty-acid amides [, such as octadecanamide]; -- the single molecular compound represented by high-class amines, such as a behenyl amine, etc. and beeswax -- A candelilla wax, paraffin wax, ester wax, montan wax, Waxes, such as carnauba wax, an amide wax, polyethylene wax, and a micro crystallin wax Rosin derivatives, such as rosin ester, rosin maleic resin, and rosin phenol resin, Phenol resin, ketone resin, an epoxy resin, diallyl phthalate resin, The high molecular compound represented by polyolefine oxide, such as terpene system hydrocarbon resin, cyclopentadiene resin, polyolefine system resin, poly caprolactone system resin, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol, etc. can be mentioned.

[0098] Furthermore, in a photosensitive layer, an antioxidant, a filler, and antistatic-agent ***** may be added if needed.

[0099] As an antioxidant, a chroman system compound, a KURAMAN system compound, a phenol system compound, a hydroquinone derivative, a hindered amine derivative, a SUPIRO in out system compound, a sulfur system compound, a phosphorus system compound, etc. are mentioned, and a compound well-known as what improves endurance can be mentioned to a compound given in JP,59-182785,A, 60-130735, 61-159644, JP,1-127387,A, "the chemistry goods of 11290" (above), 862-868 etc. pages, etc., and the image recording ingredient of a photograph and others.